

(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
10. Februar 2011 (10.02.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/015299 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B32B 5/18 (2006.01) *C09D 5/00* (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) *C09D 167/00* (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01) *C09D 171/00* (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01) *C09D 175/00* (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01) *C09D 183/00* (2006.01)
C08G 63/20 (2006.01)

(74) **Anwalt:** BAYER MATERIALSCIENCE AG; Law and
Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/004591

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Juli 2010 (23.07.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09010091.8 5. August 2009 (05.08.2009) EP
10168524.6 6. Juli 2010 (06.07.2010) EP

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER MATERIALSCIENCE AG**
[DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **VAN DE BRAAK,**
Johannes [DE/DE]; Am Heidegarten 35, 53773 Hennef
(DE). **ROERS, Rolf** [DE/DE]; An der Buchmühle 19,
51519 Odenthal (DE). **HAAS, Peter** [DE/DE]; Zwengen-
bergerstr. 43, 42781 Haan (DE).

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING A FOAM COMPOSITE ELEMENT

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES SCHAUMSTOFF-VERBUNDELEMENTS

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing a foam composite element, comprising the steps of providing a cover layer, the applying of a bonding agent and the applying of a foam material layer comprising polyurethane and/or polyisocyanurate to the bonding agent, characterized in that the bonding agent is selected from at least one compound selected from the group comprising polyetherpolyol (B.1), polymerpolyol (B.2), polyurea dispersion (B.3), polyesterpolyol (B.4) and PIPA polyol (B.5). The invention further relates to the use of at least one compound selected from the group comprising polyetherpolyol, polymerpolyol and polyurea dispersion as a bonding agent in the production of foam composite elements and the foam composite elements obtained by means of the method according to the invention.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Schaumstoff-Verbundelements, umfassend die Schritte des Bereitstellens einer Deckschicht, des Auftragens von Haftvermittler, und des Auftragens einer Polyurethan und/oder Polyisocyanurat umfassenden Schaumstoffschicht auf den Haftvermittler, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftvermittler aus mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherpolyol (B.1), Polymerpolyol (B.2), Polyhamstoffdispersion (B.3), Polyesterpolyol (B.4) und PIPA-Polyol (B.5). Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherpolyol, Polymerpolyol und Polyhamstoffdispersion als Haftvermittler in der Herstellung von Schaumstoff-Verbundelementen sowie durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltene Schaumstoff-Verbundelemente.



WO 2011/015299 A1

Verfahren zur Herstellung eines Schaumstoff-Verbundelements

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Schaumstoff-Verbundelements, umfassend die Schritte des Bereitstellens einer Deckschicht, des Auftragens von Haftvermittler auf die Deckschicht, und des Auftragens einer Polyurethan und/oder Polyisocyanurat umfassenden
5 Schaumstoffschicht auf den Haftvermittler, dadurch gekennzeichnet dass der Haftvermittler aus mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherpolyol, Polymerpolyol, Polyharnstoffdispersion, Polyesterpolyol und PIPA-Polyol besteht. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherpolyol, Polymerpolyol und Polyharnstoffdispersion als Haftvermittler in
10 der Herstellung von Schaumstoff-Verbundelementen sowie durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltene Schaumstoff-Verbundelemente.

Für die kontinuierliche Fertigung von Metallsandwichelementen auf der Basis von Polyurethan-Hartschaumstoffen, also sowohl Polyurethan- als auch Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen, ist die
15 Haftfestigkeit von metallischer Deckschicht zum Schaum wichtig, insbesondere wenn es sich bei dem Schaum um einen Polyisocyanurat-Schaum handelt. Im Markt etabliert sind Zweikomponenten-Polyurethan-Haftvermittlersysteme. Die Haftfestigkeiten durch Einsatz solcher Zweikomponenten-Haftvermittlersysteme werden prinzipiell deutlich verbessert, was für die Hersteller der Fertigteile eine Produktverbesserung bedeutet. Insbesondere werden die
20 Langzeitrisiken für ein Haftungsversagen massiv reduziert.

Allerdings können bei der Verarbeitung solcher Zweikomponenten-Haftvermittlersysteme Schwierigkeiten mit einer ausreichenden Homogenisierung der Haftvermittlerkomponenten auftreten. Eine unzureichende Homogenisierung kann im Hinblick auf die Langzeit-
25 Verbundeigenschaften der Metallverbundelemente ein hohes Risiko bedeuten, und zwar in der Weise, dass es bei wechselnden Temperaturen zu Haftungsversagen von Deckschicht zum Schaum kommen kann. Weiterhin kann die Verarbeitung eines Zweikomponenten-Haftvermittlersystems einen relativ hohen Ausschuss zu Beginn einer Produktionsphase bedeuten.

Zur Vermeidung des Risikos mangelhafter Verbundeigenschaften aufgrund nicht ausreichender Homogenisierung der beiden Haftvermittlerkomponenten bieten sich Einkomponenten-Lösungen an. Beispielsweise offenbart EP 1 516 720 A1 die Verwendung eines Polyurethan-Haftvermittlers zur Verbesserung der Haftung zwischen den Schichten eines Verbundelements, enthaltend einen Polyisocyanurat-Schaumstoff und Deckschichten, sowie die Verbundelemente als solche und ein
35 Verfahren zu ihrer Herstellung.

EP 1 593 438 A2 offenbart eine Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung von Sandwich-Verbundelementen. Die Vorrichtung besteht wenigstens aus zwei Zufuhrvorrichtungen für Deckschichten, an die eine Auftragsvorrichtung für einen Haftvermittler, eine Auftragsvorrichtung für eine Kernschicht, eine Fördervorrichtung und eine Ablenkvorrichtung hintereinander geschaltet sind. Die Auftragsvorrichtung für den Haftvermittler besteht wenigstens aus einer Zuführleitung für den Haftvermittler, einen Drehteller mit mindestens einer seitlichen Austrittsöffnung sowie einem Antrieb für den Drehteller. Als Haftvermittler können Einkomponentensysteme, zum Beispiel auf der Basis von Polyurethan, wie NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere, eingesetzt werden. Weitere mögliche Einkomponentensysteme basieren auf Polychloropren, Epoxid oder Polyvinylacetat. Der Haftvermittler kann auch aus einem Mehrkomponentensystem, bevorzugt aus einem Zweikomponentensystem aufgebaut sein. Bevorzugte Zweikomponentensysteme sind Polyurethansysteme.

Eine ständige Aufgabe ist die Verbesserung der Haftung zwischen dem Schaum und den Deckschichten in Schaumstoff-Verbundelementen. Es besteht folglich der Bedarf an alternativen und verbesserten Verfahren zur Herstellung dieser Verbundelemente, die insbesondere eine verbesserte Haftung zwischen dem Schaum und den Deckschichten in Schaumstoff-Verbundelementen bei gleichzeitig Auftreten von höchstens leichten Störungen im Grenzbereich Schaum/Deckschicht ermöglichen .

20

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines Schaumstoff-Verbundelements, umfassend die Schritte:

- A) Bereitstellen einer Deckschicht;
- B) Auftragen von Haftvermittler auf die Deckschicht, und
- 25 C) Auftragen einer Polyurethan und/oder Polyisocyanurat umfassenden Schaumstoffschicht auf die Polyolverbindung,

dadurch gekennzeichnet dass der Haftvermittler aus mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherpolyol (B.1), Polymerpolyol (B.2), Polyharnstoffdispersion (B.3) Polyesterpolyol (B.4) und PIPA-Polyol (B.5) besteht.

30

Es wurde gefunden, dass durch den Einsatz von Polyetherpolyol (B.1), Polymerpolyol (B.2) Polyharnstoffdispersion (B.3), Polyesterpolyol (B.4) und/oder PIPA-Polyol (B.5) als Haftvermittler die Haftung des Schaums an der Deckschicht gegenüber bekannten Systemen verbessert werden konnte. Gemäß der vorliegenden Erfindung wird also neben dem erfindungsgemäßen Haftvermittler, der aus mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherpolyol (B.1), Polymerpolyol (B.2), Polyharnstoffdispersion (B.3)

35

Polyesterpolyol (B.4) und PIPA-Polyol (B.5) besteht, kein weiterer Haftvermittler eingesetzt. Insbesondere können durch die alleinige Verwendung von den erfindungsgemäßen Haftvermittlern Probleme vermieden werden, die auf unzureichend gemischte Zwei-Komponenten-Haftvermittlersystemen vermeiden werden. Unzureichend gemischte Haftvermittlersysteme würden zur Blasenbildung oder zu Sollbruchstellen im Verbundmaterial führen. Vorteilhafterweise ermöglicht die alleinige Verwendung von Polyolverbindungen auch eine ganzflächige Benetzung der Deckschicht.

Die erfindungsgemäß hergestellten Schaumstoff-Verbundelemente eignen sich insbesondere als Wärmedämmelemente.

Schritt A) des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft das Bereitstellen einer Deckschicht. Dieses kann in kontinuierlichen Produktionsanlagen beispielsweise durch Abwickeln einer aufgerollten Deckschicht von einer Rolle geschehen. Die Art der Deckschicht ist zunächst nicht weiter festgelegt, wobei bevorzugt die im Bereich der Wärmeisolierung üblicherweise eingesetzten Materialien für Deckschichten verwendet werden können. Die Dicke der Deckschicht kann beispielsweise $\geq 200 \mu\text{m}$ bis $\leq 5 \text{ mm}$, bevorzugt $\geq 300 \mu\text{m}$ bis $\leq 2 \text{ mm}$ und besonders bevorzugt $\geq 400 \mu\text{m}$ bis $\leq 1 \text{ mm}$ betragen.

In Schritt B) wird der erfindungsgemäße Haftvermittler auf eine bereitgestellte Deckschicht aufgetragen. Das Auftragen kann mit üblichen Techniken wie beispielsweise Aufsprühen oder Rollen erfolgen. Der erfindungsgemäße Haftvermittler besteht aus mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherpolyol (B.1), Polymerpolyol (B.2), Polyharnstoffdispersion (B.3) Polyesterpolyol (B.4) und PIPA-Polyol (B.5). Bevorzugt besteht der erfindungsgemäße Haftvermittler aus mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherpolyol (B.1) und Polymerpolyol (B.2). Höchst bevorzugt wird als Haftvermittler eine Mischung aus Polyetherpolyol (B.1) und Polymerpolyol (B.2), beispielsweise im Verhältnis $B.1 : B.2 = 3 : 1$ bis $1 : 3$ eingesetzt.

Bevorzugt weist der erfindungsgemäße Haftvermittler eine Hydroxyl-Funktionalität von 1 bis 8, besonders bevorzugt von 2 bis 4, ganz besonders bevorzugt von 2 bis 3 auf.

Bevorzugt weist der erfindungsgemäße Haftvermittler eine Hydroxylzahl im Bereich von 15 bis 500, besonders bevorzugt von 20 bis 200 ganz besonders bevorzugt von 20 bis 60 auf.

35

Bevorzugt weist der erfindungsgemäße Haftvermittler eine Viskosität gemessen nach DIN 53015 bei einer Temperatur von 25 °C im Bereich zwischen 200 und 30000 mPa.s, besonders bevorzugt im Bereich zwischen 200 und 20000 mPa.s, ganz besonders bevorzugt im Bereich zwischen 200 und 10000 mPa.s, auf.

5

Als Haftvermittler werden Polyetherpolyole (B.1) eingesetzt, die nach bekanntem Verfahren hergestellt werden. Dies geschieht beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, oder mit Alkalialkoholaten wie Natriummethylat, Natrium- oder Kaliummethylat oder Kaliumisopropylat, als Katalysatoren und
10 unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, das 2 bis 8 vorzugsweise 2 bis 3 reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, zur Herstellung von Polyoxyalkylenpolyolen, oder durch kationische Polymerisation mit Lewis-Säuren, wie Antimonpentachlorid, Bortrifluorid-Etherat u.a. oder Bleicherde als Katalysatoren aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest. Im Sinne der vorliegenden Erfindung enthalten die
15 Polyetherpolyole B.1 keinen Füllstoff.

Erfindungsgemäß geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als
20 Mischungen verwendet werden.

Als Startermoleküle werden bevorzugt Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, organische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls N-mono, N,N- und N,N'-
25 dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie gegebenenfalls mono- und dialkylensubstituiertes Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,2-Propylenamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6 Hexamethylendiamin, Phenylendiamin, 2,3-, 3,4-, 2,4- und 2,6-Toluyldiamin und 4,4', 2,4'- und 2,2'-Diaminodiphenylmethan, Alkanolamin, wie z.B. Ethanolamin, N-Methyl- und N-
30 Ethylethanolamin, Dialkanolamine, wie z.B. Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyldiethanolamin und Trialkanolamine, wie z.B. Triethanolamin, und Ammoniak. Vorzugsweise verwendet werden mehrwertige, insbesondere zwei- bis achtwertige Alkohole und/oder Alkylenglykole wie z.B. Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit und Sucrose sowie Mischungen aus
35 mindestens zwei mehrwertigen Alkoholen.

Als Polyetherpolyole können auch Copolymere eingesetzt werden, die sich durch Anlagerung von Alkylenoxiden und einem weiteren Monomer (wie beispielsweise Anhydride, Kohlendioxid) an Startermoleküle herstellen lassen, wie beispielsweise Polyethercarbonatpolyole. Die Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen durch katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden und Kohlendioxid an H-funktionelle Startermolekülen ist beispielsweise in Inoue et al, Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969 beschrieben.

Die Polyetherpolyole sind vorzugsweise Polyoxypropylen- und Polyoxypropylen-polyoxyethylenpolyole. Die Polyetherpolyole weisen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 8 auf und besonders bevorzugt Hydroxylzahlen von 20 bis 500 auf.

Die Polyetherpolyole (B.1) können einzeln oder in Form von Mischungen mit weiteren Polyetherpolyolen oder in Form von Mischungen mit weiteren Haftvermittlern B.2 bis B.5 verwendet werden. Vorzugsweise wird als Haftvermittler eine Mischung aus Polyetherpolyol (B.1) mit Polymerpolyol (B.2) und/oder Polyharnstoffdispersion (B.3) eingesetzt.

Bevorzugt weist das Polyetherpolyol eine Viskosität gemessen nach DIN 53015 bei einer Temperatur von 25 °C im Bereich zwischen 200 und 30000 mPa.s, besonders bevorzugt im Bereich zwischen 200 und 20000 mPa.s, ganz besonders bevorzugt im Bereich zwischen 200 und 10000 mPa.s, auf.

Als Haftvermittler werden erfindungsgemäß auch Polymerpolyole (B.2) eingesetzt. Polymerpolyole werden häufig auch als Graft-Polyole bezeichnet. Diese Polymerpolyole werden üblicherweise durch radikalische Polymerisation von geeigneten olefinischen Monomeren, beispielsweise Styrol, Acrylnitril, Acrylaten und/oder Acrylamid, in einem als Pfropfgrundlage dienenden Polyetherol („Trägerpolyetherol“) hergestellt. Die Seitenketten entstehen im Allgemeinen durch Übertragung der Radikale von wachsenden Polymerketten auf Polyetherpolyole. Das Polymerpolyol enthält neben dem Propfcopolymerisat überwiegend die Homopolymere der Olefine, dispergiert in unverändertem Polyetherol.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Monomere Acrylnitril, Styrol, insbesondere Styrol und Acrylnitril im Verhältnis zwischen 1:1 bis 3:1, sowie gegebenenfalls in Gegenwart weiterer Monomere, eines Makromers, eines Moderators und unter Einsatz eines Radikal-Initiators, meist Azo- oder Peroxidverbindungen, in einem Polyetherol bzw. Polyesterol als kontinuierlicher Phase hergestellt.

Als Trägerpolyetherole kommen üblicherweise Verbindungen mit einer Hydroxylgruppen-Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 3, einer Hydroxylzahl von 20 bis 100 mg KOH/g, bevorzugt 25 bis 70 mg KOH/g, hergestellt durch anionische, kationische oder neutrale
5 Polymerisation (DMC) von Alkylenoxiden, bevorzugt Ethylen- und/oder Propylenoxid in Betracht.

Makromere, auch als Stabilisatoren bezeichnet, sind lineare oder verzweigte Polyole mit zahlenmittleren Molekulargewichten von bis zu 2000 g/mol, die mindestens eine endständige, reaktionsfähige olefinische ungesättigte Gruppe enthalten. Die ethylenisch ungesättigte Gruppe
10 kann über Reaktion mit Anhydriden (Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure), Acrylat- und Methacrylat-Derivaten sowie Isocyanat-Derivaten, wie 3-Isopropenyl-1,1-dimethylbenzylisocyanate, Isocyanato-ethylmethacrylate, an ein bereits bestehendes Polyol eingefügt werden.

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

20 Zur Herstellung von Polymerpolyolen (B.2) werden üblicherweise Moderatoren, auch als Kettenüberträger bezeichnet, eingesetzt. Die Moderatoren verringern durch Kettenübertragung des wachsenden Radikals das Molekulargewicht der sich bildenden Copolymeren, wodurch die Vernetzung zwischen den Polymermolekülen verringert wird, was die Viskosität und die
25 Dispersionsstabilität sowie die Filtrierbarkeit der Polymerpolyole beeinflusst. Der Anteil der Moderatoren beträgt üblicherweise 0,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polymerpolyols eingesetzten Monomere. Moderatoren, die üblicherweise zur Herstellung von Polymerpolyolen eingesetzt werden, sind Alkohole, wie 1-Butanol, 2-Butanol, Isopropanol, Ethanol, Methanol, Cyclohexan, Toulol, Mercaptane, wie Ethanthiol, 1-Heptanthiol,
30 2-Octanethiol, 1-Dodecanthiol, Thiophenol, 2-Ethylhexylthioglycolate, Methylthioglycolate, Cyclohexylmercaptan sowie Enoletherverbindungen, Morpholine und α -(Benzoyloxy)styrol.

Zur Initiierung der radikalischen Polymerisation werden üblicherweise Peroxid- oder Azo-Verbindungen, wie Dibenzoylperoxide, Lauroylperoxide, t-Amylperoxy-2-ethylhexanoate, Di-t-butylperoxide, Diisopropyl peroxide carbonate, t-Butyl peroxy-2-ethylhexanoate, t-Butylperpivalate, t-Butylperneo-decanoate, t-Butylperbenzoate, t-Butyl percrotonate, t-Butyl

perisobutyrate, t-Butylperoxy-1-methylpropanoate, t-Butylperoxy-2-ethylpentanoate, t-Butylperoxyoctanoate und Di-t-butylperphthalate, 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl-valeronitrile), 2,2'-Azobisisobutyronitrile (AIBN), Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrate, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitrile) (AMBN), 1,1'-Azobis(1-cyclohexanecarbonitrile), eingesetzt. Der Anteil der
5 Initiatoren beträgt üblicherweise 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polymerpolyols eingesetzten Monomere.

Die radikalische Polymerisation zur Herstellung von Polymerpolyolen wird aufgrund der Reaktionsgeschwindigkeit der Monomere sowie der Halbwertszeit der Initiatoren üblicherweise
10 bei Temperaturen von 70 bis 150°C und einem Druck bis zu 20 bar durchgeführt. Bevorzugte Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Polymerpolyolen sind Temperaturen von 80 bis 140°C bei einem Druck von Atmosphärendruck bis 15 bar.

Vorzugsweise enthalten die Polymerpolyole (B.2) einen Füllstoffgehalt von 1 bis 45 Gew.-%,
15 besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%.

Bevorzugt weist das Polymerpolyol eine Viskosität gemessen nach DIN 53015 bei einer Temperatur von 25 °C im Bereich zwischen 200 und 30000 mPa.s, besonders bevorzugt im Bereich zwischen 200 und 20000 mPa.s, ganz besonders bevorzugt im Bereich zwischen 200 und
20 10000 mPa.s, auf.

Bevorzugt weist das Polymerpolyol einen Gehalt an primären Hydroxylgruppen von ≥ 50 mol-% bis ≤ 100 mol-% auf.

25 Die Polymerpolyolkomponente kann beispielsweise hergestellt werden durch die Addition von Propylenoxid und Ethylenoxid an Glycerin als Startermolekül. Der Anteil von Propylenoxid kann vorteilhafterweise ≥ 80 bis ≤ 95 Gewichts-% und der Anteil an Ethylenoxid kann vorteilhafterweise ≥ 5 bis ≤ 20 Gewichts-% betragen. Der Anteil an primären Hydroxylgruppen im Polymerpolyol kann besonders bevorzugt auch in einem Bereich von ≥ 60 mol-% bis ≤ 80 mol-%
30 liegen.

Als Haftvermittler werden erfindungsgemäß auch Polyharnstoffdispersionen (B.3) eingesetzt. Polyharnstoffdispersionen im erfindungsgemäßen Sinne sind füllstoffhaltige Polyetherpolyole, wobei der Füllstoff ein Reaktionsprodukt aus einem Di- und/oder Polyisocyanat mit Diaminen
35 und/oder Hydrazin ist. Bevorzugt wird die Polyharnstoffdispersion durch Umsetzung von

Diaminen und/oder Hydrazin mit Di- und/oder Polyisocyanaten in Gegenwart eines Polyetherpolyols gemäß Komponente B.1 erhalten (PHD-Dispersionen).

Die Polyharnstoffdispersionen gemäß Komponente B.3 (PHD-Dispersion) werden beispielsweise
5 hergestellt durch *in situ* Polymerisation eines Di- und/oder Polyisocyanat oder einer Isocyanat-
Mischung mit einem Diamin und/oder Hydrazin in einem Polyetherpolyol gemäß Komponente B.1.
Vorzugsweise wird die PHD-Dispersion hergestellt durch Umsetzung einer Isocyanat-Mischung aus
75 bis 85 Gew.-% 2,4-Toluyldiisocyanat (2,4-TDI) und 15 bis 25 Gew.-% 2,6-Toluyldiisocyanat
(2,6-TDI) mit einem Diamin und/oder Hydrazin in einem Polyetherpolyol gemäß B.1, vorzugsweise
10 einem Polyetherpolyol hergestellt durch Alkoxylierung eines trifunktionellen Starters (wie
beispielsweise Glycerin und/oder Trimethylolpropan). Verfahren zur Herstellung von PHD-
Dispersionen sind beispielsweise beschrieben in US 4,089,835 und US 4,260,530.

Die Polyharnstoffdispersionen enthalten vorzugsweise einen Füllstoffgehalt von 1 bis 45 Gew.-%,
15 besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%.

Als Haftvermittler werden Polyesterpolyole (B.4) eingesetzt. Polyesterpolyole (B.4) werden
insbesondere aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise
aliphatische Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und mehrwertigen Alkoholen
20 vorzugsweise Alkandiolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6
Kohlenstoffatomen, Dialkylenglykolen und/oder Alkantriolen mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen
hergestellt. Erfindungsgemäß eingesetzte Dicarbonsäuren werden bevorzugt ausgewählt aus der
Gruppe bestehend aus Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure,
Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und
25 Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können dabei sowohl einzeln als auch im Gemisch
verwendet werden. Anstelle der Dicarbonsäuren können auch die entsprechenden
Carbonsäurederivate wie beispielsweise Dicarbonsäureester von Alkoholen mit 1 bis 4
Kohlenstoffatomen oder Dicarbonsäureanhydride eingesetzt werden. Als zwei und mehrwertige
Alkohole, insbesondere Alkandiole und Dialkylenglykole können erfindungsgemäß Verbindungen
30 eingesetzt werden aus der Gruppe bestehend aus Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-
Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol und 1,6-Hexandiol.

Eingesetzt werden können ferner Polyesterpolyole aus Lactonen, beispielsweise ϵ -Caprolacton
oder Hydroxycarbonsäuren z.B. ω -Hydroxycapronsäure.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole können die organischen z.B. aromatischen und vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder deren Derivate und die mehrwertigen Alkohole und/oder Alkylenglykole katalysatorfrei oder vorzugsweise in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, zweckmäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgasen, wie z.B. Stickstoff, Helium, Argon u.a. in der Schmelze bei Temperaturen von 150 bis 250°C vorzugsweise 180 bis 220°C gegebenenfalls unter vermindertem Druck bis zu der gewünschten Säurezahl, die vorteilhafterweise kleiner als 10, vorzugsweise kleiner als 2 ist, polymerisiert werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Veresterungsgemisch bei den obengenannten Temperaturen bis zu einer Säurezahl von 80 bis 30, vorzugsweise 40 bis 30, unter Normaldruck und anschließend unter einem Druck von kleiner als 500 mbar, vorzugsweise 50 bis 150 mbar, polykondensiert. Als Veresterungskatalysatoren kommen beispielsweise Eisen-, Cadmium-, Kobalt-, Blei-, Zink-, Antimon-, Magnesium-, Titan- und Zinnkatalysatoren in Form von Metallen, Metalloxiden oder Metallsalzen in Betracht. Die Polykondensation kann jedoch auch in flüssiger Phase in Gegenwart von Verdünnungs- und/oder Schlepfmitteln wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol oder Chlorbenzol, zur azeotropen Abdestillation des Kondensationswassers durchgeführt werden.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole werden die organischen Dicarbonsäuren und/oder deren Derivate und die mehrwertigen Alkohole vorteilhafterweise im Molverhältnis von 1:1 bis 1,8, vorzugsweise 1:1,05 bis 1,2, polykondensiert. Die erhaltenen Polyesterpolyole weisen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und eine Hydroxylzahl von 20 bis 140, vorzugsweise 20 bis 40 auf.

Bevorzugt weist das Polyesterpolyol eine Viskosität gemessen nach DIN 53015 bei einer Temperatur von 25 °C im Bereich zwischen 200 und 30000 mPa.s, besonders bevorzugt im Bereich zwischen 200 und 20000 mPa.s, ganz besonders bevorzugt im Bereich zwischen 200 und 10000 mPa.s, auf.

Als Haftvermittler werden auch PIPA-Polyole (B.5) eingesetzt. Hierbei handelt es sich um Urethangruppen enthaltende Dispersionen, die durch Umsetzung von Alkanolaminen und Diisocyanaten in Polyetherpolyolen gemäß B.1 erhalten werden. Bei den füllstoffhaltigen Polyetherpolyolen gemäß Komponente B.5 handelt es sich vorzugsweise um PIPA (Polyisocyanat-Polyaddition mit Alkanolaminen)-modifizierte Polyetherpolyole, wobei das Polyetherpolyol eine Funktionalität von 2,5 bis 4 und ein Molekulargewicht von 500 bis 18000 aufweist.

Die Dicke der Schicht aus Haftvermittler kann beispielsweise $\geq 10 \mu\text{m}$ bis $\leq 500 \mu\text{m}$, vorzugsweise $\geq 20 \mu\text{m}$ bis $\leq 200 \mu\text{m}$ und besonders bevorzugt $\geq 25 \mu\text{m}$ bis $\leq 100 \mu\text{m}$ betragen.

Der Einsatz der Komponenten B.1, B.2, B.3, B.4 und/oder B.5 als Haftvermittler erlaubt
5 Unterbrechungen bei der Produktion von Schaumstoff-Verbundelementen, ohne dass dadurch eine
höhere Menge an Ausschuss produziert wird. Während konventionelle Haftvermittler auf Basis
von 2-Komponentensystemen nach kurzer Zeit abreagiert sind, sind die Komponenten B.1, B.2,
B.3, B.4 und/oder B.5 als Haftvermittler in sich bzw. mit sich selber nicht reaktiv.
Vorteilhafterweise kann daher die Produktion von Schaumstoff-Verbundelementen angehalten
10 werden, sofern Probleme im Produktionsprozess auftreten, ohne dass große Mengen an Material
verworfen werden müssen.

In Schritt C) wird auf die Schicht des Haftvermittlers (Komponenten B.1, B.2, B.3, B.4 und/oder
B.5) eine Polyurethan und/oder Polyisocyanurat umfassende Schaumstoffschicht aufgetragen.
15 Auch dieses kann in einer kontinuierlichen Produktionsanlage geschehen. Diese Schicht kann zum
Beispiel in einer Dicke von $\geq 2 \text{ cm}$ bis $\leq 28 \text{ cm}$, von $\geq 3 \text{ cm}$ bis $\leq 26 \text{ cm}$ und vorzugsweise von $\geq 4 \text{ cm}$
bis $\leq 24 \text{ cm}$ vorliegen. Es können die Reaktionskomponenten erst unmittelbar vor dem
Auftragen in einem Mischkopf vermischt werden und das zum Schaum führende
Reaktionsgemisch unmittelbar auf die Schicht des Haftvermittlers aufgetragen werden.
20 Insbesondere der Einsatz von Polyisocyanurat oder überwiegend Polyisocyanurat umfassenden
Schäumen ist vorteilhaft, da diese auch mit einem reduzierten Gehalt an Flammschutzmitteln gute
Flammschutzeigenschaften besitzen.

Zur Herstellung der Schaumstoffschicht kommen die üblichen aliphatischen, cycloaliphatischen
25 und insbesondere aromatischen Polyisocyanate zum Einsatz. Bevorzugt verwendet werden
Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und insbesondere Gemische aus
Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanaten (Roh-MDI). Als
Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen
kommen im Allgemeinen solche in Frage, die zwei oder mehrere reaktive Gruppen ausgewählt aus
30 OH-Gruppen, SH-Gruppen, NH-Gruppen, NH_2 -Gruppen und CH-aciden Gruppen wie β -Diketo-
Gruppen im Molekül tragen. Vorzugsweise eingesetzt werden Polyetherole und/oder Polyesterole,
wobei Polyetherpolyole bevorzugt sind. Die Hydroxylzahl der verwendeten Polyetherole und/oder
Polyesterole beträgt vorzugsweise 25 bis 800 mg KOH/g, die Molmassen sind im Allgemeinen
größer als 400 g/mol.

Es ist möglich, dass die Schaumstoffschicht, wobei allgemein auch der Schaum der Schaumstoffschicht verstanden werden soll, eine Geschlossenenzelligkeit von $\geq 85\%$ bis $\leq 100\%$, vorzugsweise von $\geq 90\%$ bis $\leq 100\%$ aufweist, welche gemäß DIN ISO 4590 bestimmt werden kann. Weiterhin kann die Schaumstoffschicht einen mittleren Zelldurchmesser nach ASTM 3576-
5 77 von $\geq 10 \mu\text{m}$ bis $\leq 600 \mu\text{m}$, bevorzugt von $\geq 50 \mu\text{m}$ bis $\leq 400 \mu\text{m}$, aufweisen.

Selbstverständlich können im erfindungsgemäßen Verfahren nach dem Schritt C) auf die Schaumstoffschicht eine weiteres Mal eine Schicht des Haftvermittlers wie in Schritt B) und daran anschließend eine weitere Deckschicht wie in Schritt A) beschrieben aufgetragen werden.
10 Man erhält dann ein beidseitig mit einer Deckschicht versehenes Schaumstoff-Verbundelement. Das Verfahren kann beispielsweise in einer konventionellen Doppelbandanlage durchgeführt werden.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Material der
15 Deckschicht Aluminium, Stahl, Bitumen, Papier, Mineral-Vliesstoffe, organische Fasern umfassende Vliesstoffe, Kunststoff-Platten, Kunststoff-Folien und/oder Holzplatten. Insbesondere bevorzugt ist es, wenn die Deckschicht Aluminium-Metall oder Stahl ist. Die Deckschicht, insbesondere das Aluminium bzw. der Stahl können dabei beschichtet sein. Die erfindungsgemäß eingesetzten Haftvermittler führen zu einer besonders guten Haftung insbesondere zwischen
20 Polyisocyanurat-Schaumstoff und Aluminium-Deckschicht oder Stahl-Deckschicht.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Haftvermittler auf die Deckschicht in einer Menge von $\geq 20 \text{ g/m}^2$ bis $\leq 50 \text{ g/m}^2$ aufgetragen. Dieses stellt gegenüber bekannten Verfahren eine Verringerung der benötigten Menge an Haftvermittler dar. Die Menge
25 der auf die Deckschicht aufgetragenen Haftvermittler kann auch in einem Bereich von $\geq 25 \text{ g/m}^2$ bis $\leq 35 \text{ g/m}^2$ liegen. Insgesamt ergibt sich hierbei also eine Materialersparnis (weniger Haftvermittler).

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Deckschicht nach
30 dem Auftragen des Haftvermittlers und des Reaktionsgemisches zum Herstellen der Schaumstoffschicht auf eine Temperatur von $\geq 20 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $\leq 70 \text{ }^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt von $\geq 40 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $\leq 60 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Durch das Erwärmen der Deckschicht wird die Reaktion des Haftvermittlers mit anderen Schichten beschleunigt und insgesamt eine festere Verbindung erhalten. Die Deckschicht kann vor dem Auftragen des Haftvermittlers auch besonders bevorzugt
35 auf eine Temperatur von $\geq 45 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $\leq 55 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt werden.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Schaumstoffschicht erhältlich aus der Reaktion eines Polyisocyanate und wenigstens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyesterpolyolen und Polyetherpolyolen umfassenden Reaktionsgemisches, wobei im Reaktionsgemisch zu Beginn der Reaktion das molare Verhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen (wie beispielsweise Hydroxylgruppen) von $\geq 1:1$ bis $\leq 5:1$ beträgt. Im Allgemeinen wird dieser Sachverhalt durch die Kennzahl ausgedrückt. Die Kennzahl (auch als Index bezeichnet) gibt das prozentuale Verhältnis der tatsächlich eingesetzten Isocyanat-Menge zur stöchiometrischen, d.h. berechneten Isocyanat-Gruppen (NCO)-Menge an:

10

$$\text{Kennzahl} = [(\text{Isocyanat-Menge eingesetzt}) : (\text{Isocyanat-Menge berechnet})] \cdot 100 \quad (\text{I})$$

Mit anderen Worten ausgedrückt, beträgt die Kennzahl dieser Reaktionsmischung 100 bis 500. Die Kennzahl kann auch ≥ 150 bis ≤ 350 oder ≥ 200 bis ≤ 300 betragen. Bei solchen Kennzahlen werden überwiegend Polyisocyanuratschäume erhalten, welche wie bereits ausgeführt mit geringeren Mengen an Flammschutzmitteln auskommen und durch das erfindungsgemäße Verfahren dennoch fest an Deckschichten, insbesondere Aluminiumdeckschichten, angebunden werden können. Der Polyisocyanuratschaumstoff ist vorzugsweise ein Hartschaumstoff, definiert anhand seiner Druckspannung bei 10% Stauchung beziehungsweise von ≥ 100 kPa bis ≤ 300 kPa. Diese Druckspannung oder Druckfestigkeit kann gemäß DIN 53421/DIN EN ISO 604 bestimmt werden. Sie kann auch in einem Bereich von ≥ 150 kPa bis ≤ 250 kPa oder von ≥ 180 kPa bis ≤ 280 kPa liegen.

Vorzugsweise wird im erfindungsgemäßen Verfahren, wobei die Schaumstoffschicht erhältlich ist aus der Reaktion mindestens eines Polyisocyanats und wenigstens Polyesterpolyol und gegebenenfalls Polyetherpolyol umfassenden Reaktionsgemisches bei einer Kennzahl von ≥ 150 bis ≤ 350 , besonders bevorzugt ≥ 200 bis ≤ 300 , als Haftvermittler eine Mischung aus Polyetherpolyol (B.1) mit Polymerpolyol (B.2) und/oder Polyharnstoffdispersion (B.3) eingesetzt, bevorzugt in einem Verhältnis B.1 zu B.2 und/oder B.3 von 3 : 1 bis 1 : 3, und wobei bevorzugt der Feststoffgehalt der Haftvermittler-Mischung 10 bis 30 Gew.-% beträgt.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt die Rohdichte der Schaumstoffschicht ≥ 25 g/l bis ≤ 48 g/l, besonders bevorzugt ≥ 35 g/l bis ≤ 45 g/l. Sie kann anhand der Norm ISO 845 bestimmt werden. Es ist auch möglich, dass die Rohdichte ganz besonders bevorzugt ≥ 37 g/l bis ≤ 42 g/l, noch weiter bevorzugt ≥ 39 g/l bis ≤ 40 g/l beträgt. Unabhängig davon ist es weiterhin auch möglich, dass die Schaumstoffschicht, wobei allgemein

auch der Schaum der Schaumstoffschicht verstanden werden soll, eine Geschlossenenzelligkeit von $\geq 85\%$ bis $\leq 100\%$, vorzugsweise von $\geq 90\%$ bis $\leq 100\%$ auf, welche gemäß DIN ISO 4590 bestimmt werden kann. Weiterhin kann die Schaumstoffschicht einen mittleren Zelldurchmesser nach ASTM 3576-77 von $\geq 10 \mu\text{m}$ bis $\leq 600 \mu\text{m}$, bevorzugt von $\geq 50 \mu\text{m}$ bis $\leq 400 \mu\text{m}$, aufweisen.

5

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherpolyol (B.1), Polymerpolyol (B.2) und Polyharnstoffdispersion (B.3) als Haftvermittler in der Herstellung von Schaumstoff-Verbundelementen. Details zu den als Haftvermittler verwendeten Polyetherpolyolen (B.1),
10 Polymerpolyolen (B.2) und Polyharnstoffdispersionen (B.3) wurden bereits vorstehend beschrieben, so dass hierauf in vollem Umfang Bezug genommen werden kann.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Schaumstoff-Verbundelement, erhalten durch ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei die Haftfestigkeit zwischen der
15 Deckschicht und der Schaumstoffschicht $\geq 0,20 \text{ N/mm}^2$ bis $\leq 1,00 \text{ N/mm}^2$, besonders bevorzugt $\geq 0,20 \text{ N/mm}^2$ bis $\leq 0,50 \text{ N/mm}^2$, ganz besonders bevorzugt $\geq 0,20 \text{ N/mm}^2$ bis $\leq 0,30 \text{ N/mm}^2$, beträgt. Insbesondere kann die Schaumstoffschicht hierbei eine Polyisocyanurat-Schaumstoffschicht sein. Die Haftfestigkeit wird hierbei vorteilhafterweise in Anlehnung an DIN 53292 gemessen. Im praktischen Einsatz wird eine untere Grenze von $0,20 \text{ N/mm}^2$ als besonders vorteilhaft für eine
20 ausreichende Haftfestigkeit angesehen.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Schaumstoffverbundelement, enthaltend die Schichten

- (α) eine Deckschicht,
- 25 (β) einen Haftvermittler bestehend aus mindestens einer Verbindung der Gruppe bestehend aus Polyetherpolyol (B.1), Polymerpolyol (B.2), Polyharnstoffdispersion (B.3) Polyesterpolyol (B.4) und PIPA-Polyol (B.5), bevorzugt bestehend aus mindestens einer Verbindung der Gruppe bestehend aus Polyetherpolyol (B.1), Polymerpolyol (B.2), Polyharnstoffdispersion (B.3), und
- 30 (γ) einer Polyurethan und/oder Polyisocyanurat umfassenden Schaumstoffschicht, wobei die Schichten in der Reihenfolge (α)-(β)-(γ), vorzugsweise in der Reihenfolge (α)-(β)-(γ)-(β)-(α) angeordnet sind.

Beispiele

Es wurde die Haftfestigkeit in Anlehnung an die Norm DIN 53292 überprüft. Die Durchführung unterscheidet sich dabei vom Zugversuch senkrecht zur Deckschichtebene nach DIN 53292-82 durch die unterschiedliche Probendicke und Anzahl der Deckschichten. Beim Versuch nach DIN 53292-82 wird die gesamte Dicke der Deckschichten zugrunde gelegt. Dabei bestimmt der schwächste Bereich der Gesamtprobe den Bruchort. Demgegenüber erlaubt der Haftversuch in der hier beschriebenen Abwandlung eine seitenbezogene Beurteilung der Haftung. Zur Probenentnahme wird daher ein Verbundelement senkrecht zu den Deckschichten geschnitten. Bei der Messung werden quadratische Proben verwendet, deren Seitenlänge 50 mm und deren Probenhöhe 15 mm (einschließlich der Deckschicht) beträgt.

Zur Bestimmung der Störungen im Grenzbereich Schaum/Deckschicht („Blasenbildung“) wurde das Metallverbundelement für 1 h bei 105 °C getempert. Dann wurde die obere bzw. untere Deckschicht des Metallverbundelementes entfernt. Es wird geprüft, ob neben der regulären Zellstruktur des Polyurethan-Hartschaumstoffs Kollaps-Kavitäten auftreten.

- Keine Störung: Keine Kollaps-Kavitäten.
- leichte Störung: Anzahl der Kollaps-Kavitäten: von 1 bis weniger als 5 Stück mit jeweils einem Durchmesser von weniger als 5 mm.
- 20 Mittlere Störung: Anzahl der Kollaps-Kavitäten von 5 bis weniger als 10 Stück und/oder Durchmesser der Kollaps-Kavitäten von 5 bis 10 mm.
- Starke Störung: Anzahl der Kollaps-Kavitäten von mindestens 10 Stück und/oder Durchmesser: der Kollaps-Kavitäten von größer als 10 mm.

25

Folgende Haftvermittler wurden in den Beispielen eingesetzt:

- Haftvermittler HV A: Polyharnstoffdispersion auf Basis eines Polyetherpolyols aus Glycerin, Ethylenoxid, und Propylenoxid, mit einer Funktionalität von 3 und einer Hydroxylzahl von 28 mg KOH/g.
- 30 Haftvermittler HV B: Polymerpolyol auf Basis eines Polyetherpolyols aus Glycerin, Ethylenoxid, und Propylenoxid, mit einer Funktionalität von 3 und einer Hydroxylzahl von 28 mg KOH/g, enthaltend 20 Gewichtsprozent eines Füllstoffs auf Basis SAN (60/40)
- Haftvermittler HV C: Polymerpolyol auf Basis eines Polyetherpolyols aus Glycerin, Ethylenoxid, und Propylenoxid, mit einer Funktionalität von 3 und einer Hydroxylzahl von 20 mg
- 35 KOH/g, enthaltend 43 Gewichtsprozent eines Füllstoffs auf Basis SAN (60/40)

Haftvermittler HV D: Eine Mischung bestehend aus 50 Gewichtsprozent des Haftvermittlers HV C und 50 Gewichtsprozent eines Polyetherpolyols aus Glycerin, Ethylenoxid, und Propylenoxid, mit einer Funktionalität von 3 und einer Hydroxylzahl von 28 mg KOH/g.

5 Haftvermittler HV E: Polyetherpolyol aus Glycerin, Ethylenoxid, und Propylenoxid, mit einer Funktionalität von 3 und einer Hydroxylzahl von 28 mg KOH/g.

Beispiele 1 bis 6:

Schaumsystem 1:

a-Komponente:

- 10 39 Gewichtsteile Polyetheresterpolyol 1 (hergestellt, indem in einer ersten Stufe Phthalsäureanhydrid, Diethylenglycol und Ethylenglycol zu einem Polyesterpolyol umgesetzt wurden, welches in einer zweiten Stufe mit Ethylenoxid kettenverlängert wurde. Das resultierende Polyetheresterpolyol 1 wies eine Funktionalität von 2 und eine Hydroxylzahl von 310 mg KOH/g auf);
- 15 15,7 Gewichtsteile Polyetherpolyol 1 (hergestellt aus Propylenglycol als Starterverbindung und Propylenoxid und Ethylenoxid; das resultierende Polyetherpolyol 1 wies eine Funktionalität von 2 und eine Hydroxylzahl von 28 mg KOH/g auf);
- 12 Gewichtsteile Polyetherpolyol 2 (hergestellt aus Zucker und Ethylenglycol als Starterverbindungen sowie Propylenoxid, das resultierende Polyetherpolyol 1 wies eine
- 20 Funktionalität von 3 und einer Hydroxylzahl von 380 mg KOH/g auf);
- 25 Gewichtsteile Flammschutzmittel 1 (Trischlorisopropylphosphat, TCPP);
- 5 Gewichtsteile Stabilisator 1 (silikonhaltiger Stabilisator);
- 2,5 Gewichtsteile Polyesterpolyol 1 (hergestellt aus Phthalsäureanhydrid und Diethylenglycol; das resultierende Polyesterpolyol 1 wies eine Hydroxylzahl von OH-Zahl 795 mg KOH/g auf);
- 25 0,8 Gewichtsteile Wasser.

b-Komponente:

Desmodur 44V70L (polymeres MDI, erhältlich von Bayer Material Science AG).

- 30 Die a- und b-Komponente wurden im Verhältnis a:b = 100:200 miteinander vermischt. Für die Herstellung eines Metallverbundelements in 200 mm Dicke wurden als Treibmittel darüber hinaus
- 13 Gewichtsteile Pentan zugesetzt, sowie 3 Gewichtsteile des Trimerisierungskatalysators Kaliumacetat und 0,6 Gewichtsteile einer Mischung aus 76 Gew.-% Cyclohexyldimethylamin und
- 24 Gew.-% Pentamethyltriethylendiamin, wobei sich diese Angaben der Gewichtsteile auf 100
- 35 Gewichtsteile der Komponente A beziehen.

Die Haftvermittlerzusammensetzung wurde auf ein auf 40 °C vorgewärmtes Stahlblech mit einer Vorrichtung, wie sie in EP 1 593 438 A2 beschrieben wird, aufgetragen. Die Menge an eingesetztem Haftvermittler ist in der Tabelle 1 jeweils angegeben. Anschließend wurde hierauf ein Polyisocyanuratschaum aufgetragen mit der zuvor genannten Zusammensetzung gemäß Schaumsystem 1.

Tabelle 1. Versuche mit Schaumsystem 1

Beispiel	Haftvermittler	Auftragsmenge Haftvermittler [g/m ²]	Haftfestigkeit [N/mm ²]	Blasenbildung
1 (Vgl.)	Ohne Haftvermittler	-	0,13	keine
2	HV A	32	0,25	keine
3	HV B	39	0,16	keine
4	HV C	32	0,19	starke
5	HV D	45	0,27	leichte
6	HV E	34	0,18	leichte

Vgl. = Vergleichsbeispiel

10

In den Versuchen der Beispiele 2 bis 6 zeigt sich, dass durch Einsatz von Polyetherpolyolen als Haftvermittler eine Verbesserung der Haftfestigkeiten erreicht wird.

15 Beispiele 7 bis 10:

Schaumsystem 2:

a-Komponente:

63,8 Gewichtsteile eines Polyesterpolyols 2 (hergestellt aus Phthalsäureanhydrid, Adipinsäure, Monoethylenglykol und Diethylenglykol; Das resultierende Polyesterpolyol 2 wies eine Hydroxylzahl von 240 mg KOH/g auf);

20

5 Gewichtsteile eines Polyetherpolyols 2 (hergestellt aus Trimethylolpropan als Starterverbindung und Ethylenoxid; das resultierende Polyetherpolyol 2 wies eine Funktionalität von 3 und eine OH-Zahl 240 mg KOH/g auf);

2,2 Gewichtsteile eines Polyesterpolyols 1 (hergestellt aus Phthalsäureanhydrid und Diethylenglykol; das resultierende Polyesterpolyol 1 wies eine Hydroxylzahl von OH-Zahl 795 mg KOH/g auf);

25

20 Gewichtsteile Flammschutzmittel TCPP;
 5 Gewichtsteile Flammschutzmittel TEP;
 4 Gewichtsteile Siliconhaltiger Stabilisator.

5 b-Komponente:

Desmodur 44V70L (polymeres MDI, erhältlich von Bayer Material Science AG).

Die a- und b-Komponente wurden im Verhältnis a:b = 100:160 miteinander vermischt. Für die Herstellung eines Metallverbundelements in 40 mm Dicke wurden als Treibmittel darüber hinaus
 10 15 Gewichtsteile Pentan zugesetzt, sowie 5 Gewichtsteile des Trimerisierungskatalysators Kaliumoctoat, wobei sich diese Angaben der Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile der Komponente A beziehen.

Die Haftvermittlerzusammensetzung wurde auf ein auf 40 °C vorgewärmte Stahlblech mittels
 15 Sprühpistole aufgetragen. Die Menge an eingesetztem Haftvermittler ist in der Tabelle 2 jeweils angegeben. Anschließend wurde hierauf ein Polyisocyanuratschaum aufgetragen mit der zuvor genannten Zusammensetzung gemäß Schaumsystem 2.

Tabelle 2. Haftfestigkeitsversuche mit Schaumsystem 2.

20

Beispiel	Haftvermittler	Auftragsmenge Haftvermittler [g/m ²]	Haftfestigkeit [N/mm ²]	Blasenbildung
7 (Vgl.)	ohne Haftvermittler	-	0,17	leichte ¹⁾
8	HV D	18	0,20	Keine
9	HV D	25	0,34	Keine
10	HV D	32	0,20	Keine

Vgl. = Vergleichsbeispiel

1) leichte Störungen im Grenzbereich Schaum/Stahlblech (Produktionsunterseite)

In der Versuchsserie mit Schaumsystem 2 zeigten sich nach der Temperung der Verbundelemente
 25 im Referenzversuch ohne Haftvermittler leichte Störungen im Grenzbereich Schaum/Stahlblech an der Produktionsunterseite.

Der für eine Standardpanelproduktion vorteilhafte Haftfestigkeitswert von mindestens 0,2 N/mm² wird mit Haftvermittler D im Schaumsystem 2 erreicht (Beispiele 8 bis 10).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Schaumstoff-Verbundelements, umfassend die Schritte:
 - A) Bereitstellen einer Deckschicht;
 - 5 B) Auftragen von Haftvermittler auf die Deckschicht, und
 - C) Auftragen einer Polyurethan und/oder Polyisocyanurat umfassenden Schaumstoffschicht auf den Haftvermittler,dadurch gekennzeichnet dass der Haftvermittler aus mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherpolyol (B.1), Polymerpolyol (B.2),
10 Polyharnstoffdispersion (B.3), Polyesterpolyol (B.4) und PIPA-Polyol (B.5) besteht.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Material der Deckschicht Aluminium, Stahl, Bitumen, Papier, Mineral-Vliesstoffe, organische Fasern umfassende Vliesstoffe, Kunststoff-Platten, Kunststoff-Folien und/oder Holzplatten umfasst.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Haftvermittler eine Hydroxyl-Funktionalität von 2 bis 8 aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Haftvermittler eine Hydroxylzahl im Bereich von 15
20 bis 500 aufweist.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Haftvermittler aus mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherpolyol (B.1) und Polymerpolyol (B.2) besteht.
- 25 6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Polymerpolyol (B.2) 1 bis 45 Gew.-% Füllstoffe bezogen auf das Polymerpolyol enthält.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Haftvermittler auf die Deckschicht in einer Menge
30 von $\geq 20 \text{ g/m}^2$ bis $\leq 50 \text{ g/m}^2$ aufgetragen wird.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Deckschicht vor dem Auftragen des Haftvermittlers auf eine Temperatur von $\geq 20 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $\leq 70 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt wird.
- 35 9. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Schaumstoffschicht erhältlich ist aus der Reaktion eines Polyisocyanate und wenigstens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend

Polyesterpolyolen und Polyetherpolyolen umfassenden Reaktionsgemisches, wobei im Reaktionsgemisch zu Beginn der Reaktion das molare Verhältnis von Isocyanat-Gruppen zu Hydroxyl-Gruppen $\geq 100:100$ bis $\leq 400:100$ beträgt.

- 5 10. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Rohdichte der Schaumstoffschicht ≥ 30 g/l bis ≤ 48 g/l beträgt.
11. Verwendung mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherpolyol (B.1), Polymerpolyol (B.2) und Polyharnstoffdispersion (B.3) als Haftvermittler in der Herstellung von Schaumstoff-Verbundelementen.
- 10
12. Verwendung gemäß Anspruch 11, wobei der Haftvermittler ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyetherpolyol (B.1) und Polymerpolyol (B.2).
- 15 13. Schaumstoff-Verbundelement, erhalten durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Haftfestigkeit zwischen der Deckschicht und der Schaumstoffschicht $\geq 0,20$ N/mm² bis $\leq 1,00$ N/mm² beträgt.
14. Schaumstoffverbundelement, enthaltend die Schichten (α) eine Deckschicht, (β) einen Haftvermittler bestehend aus mindestens einer Verbindung der Gruppe bestehend aus Polyetherpolyol (B.1), Polymerpolyol (B.2), Polyharnstoffdispersion (B.3), Polyesterpolyol (B.4) und PIPA-Polyol (B.5), und (γ) einer Polyurethan und/oder Polyisocyanurat umfassenden Schaumstoffschicht, wobei die Schichten in der Reihenfolge (α)-(β)-(γ) angeordnet sind.
- 20
- 25 15. Schaumstoffverbundelement gemäß Anspruch 14, wobei die Schichten in der Reihenfolge (α)-(β)-(γ)-(β)-(α) angeordnet sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2010/004591

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B32B5/18 B32B15/08 B32B27/08 B32B27/40 C08G18/42
 C08G63/20 C09D5/00 C09D167/00 C09D171/00 C09D175/00
 C09D183/00

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

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B32B C08G C09D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/047269 A2 (BASF SE [DE]; BRUCHMANN BERND [DE]; SCHOENFELDER DANIEL [DE]; DIETSCH) 16 April 2009 (2009-04-16) claims 1-22 page 1, lines 6-19 page 2, line 8 - page 9, line 5	11, 12
A	EP 1 516 720 A1 (BASF AG [DE]) 23 March 2005 (2005-03-23) cited in the application claims 1-10 paragraphs [0001] - [0038]	1-15
	-/--	

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

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 26 August 2010	Date of mailing of the international search report 01/09/2010
--	---

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 Ansorge, Markus
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/004591

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/029786 A1 (BASF AG [DE]; CALGUA ERWIN [DE]; SCHAPER BERND [DE]; SCHOEN LARS [DE];) 23 March 2006 (2006-03-23) claims 1-24 page 3, line 16 - page 4, line 12 page 7, line 41 - page 13, line 16 -----	1-15
A	EP 1 593 438 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 9 November 2005 (2005-11-09) cited in the application paragraphs [0032] - [0038] -----	1-15
A	DE 100 22 280 A1 (BASF AG [DE]) 15 November 2001 (2001-11-15) claims 1-7 paragraphs [0006] - [0011], [0030] - [0033] -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2010/004591

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009047269 A2	16-04-2009	EP 2197941 A2	23-06-2010
EP 1516720 A1	23-03-2005	AT 335599 T DE 10343902 A1 ES 2270242 T3 PT 1516720 E	15-09-2006 19-05-2005 01-04-2007 30-11-2006
WO 2006029786 A1	23-03-2006	AT 449650 T CN 101018614 A DE 102004044595 A1 DK 1789204 T3 EP 1789204 A1 ES 2335599 T3 JP 2008512232 T KR 20070056117 A PT 1789204 E RU 2357806 C2 SI 1789204 T1 US 2007246160 A1	15-12-2009 15-08-2007 30-03-2006 29-03-2010 30-05-2007 30-03-2010 24-04-2008 31-05-2007 09-12-2009 10-06-2009 26-02-2010 25-10-2007
EP 1593438 A2	09-11-2005	AT 423628 T DE 102004022677 A1 ES 2321004 T3 PT 1593438 E US 2005257893 A1	15-03-2009 24-11-2005 01-06-2009 14-04-2009 24-11-2005
DE 10022280 A1	15-11-2001	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/004591

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B32B5/18	B32B15/08	B32B27/08	B32B27/40	C08G18/42
C08G63/20	C09D5/00	C09D167/00	C09D171/00	C09D175/00
C09D183/00				

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B32B C08G C09D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2009/047269 A2 (BASF SE [DE]; BRUCHMANN BERND [DE]; SCHOENFELDER DANIEL [DE]; DIETSCH) 16. April 2009 (2009-04-16) Ansprüche 1-22 Seite 1, Zeilen 6-19 Seite 2, Zeile 8 - Seite 9, Zeile 5	11, 12
A	EP 1 516 720 A1 (BASF AG [DE]) 23. März 2005 (2005-03-23) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-10 Absätze [0001] - [0038]	1-15
	----- -/--	

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

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 26. August 2010	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 01/09/2010
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 Ansorge, Markus

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/004591

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2006/029786 A1 (BASF AG [DE]; CALGUA ERWIN [DE]; SCHAPER BERND [DE]; SCHOEN LARS [DE];) 23. März 2006 (2006-03-23) Ansprüche 1-24 Seite 3, Zeile 16 - Seite 4, Zeile 12 Seite 7, Zeile 41 - Seite 13, Zeile 16 -----	1-15
A	EP 1 593 438 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 9. November 2005 (2005-11-09) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0032] - [0038] -----	1-15
A	DE 100 22 280 A1 (BASF AG [DE]) 15. November 2001 (2001-11-15) Ansprüche 1-7 Absätze [0006] - [0011], [0030] - [0033] -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/004591

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009047269 A2	16-04-2009	EP 2197941 A2	23-06-2010
EP 1516720 A1	23-03-2005	AT 335599 T	15-09-2006
		DE 10343902 A1	19-05-2005
		ES 2270242 T3	01-04-2007
		PT 1516720 E	30-11-2006
WO 2006029786 A1	23-03-2006	AT 449650 T	15-12-2009
		CN 101018614 A	15-08-2007
		DE 102004044595 A1	30-03-2006
		DK 1789204 T3	29-03-2010
		EP 1789204 A1	30-05-2007
		ES 2335599 T3	30-03-2010
		JP 2008512232 T	24-04-2008
		KR 20070056117 A	31-05-2007
		PT 1789204 E	09-12-2009
		RU 2357806 C2	10-06-2009
		SI 1789204 T1	26-02-2010
		US 2007246160 A1	25-10-2007
EP 1593438 A2	09-11-2005	AT 423628 T	15-03-2009
		DE 102004022677 A1	24-11-2005
		ES 2321004 T3	01-06-2009
		PT 1593438 E	14-04-2009
		US 2005257893 A1	24-11-2005
DE 10022280 A1	15-11-2001	KEINE	