

(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  
26. April 2007 (26.04.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2007/045372 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C08G 18/08 (2006.01) C08G 18/40 (2006.01)  
C08G 18/32 (2006.01) C08G 101/00 (2006.01)

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/009750

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

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. Oktober 2006 (10.10.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2005 050 701.8  
22. Oktober 2005 (22.10.2005) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
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).

(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): **LÖVENICH, Cather-  
ine, J.** [GB/DE]; Pützlachstrasse 13, 51061 Köln (DE).  
**HETTEL, Hans** [DE/DE]; Ruhesteinstrasse 52b, 77883  
Ottenhöfen (DE). **KLESCZEWSKI, Bert** [DE/DE]; Vor  
Selkoren 16, 51069 Köln (DE). **FUSSANGEL, Christel**  
[DE/DE]; Römerstrasse 89, 41462 Neuss (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: PIPA-POLYOLE PRODUCTION METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PIPA-POLYOLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing pyrrole-imidazole-polyamide (PIPA) polyols and the use thereof  
for producing polyurethane soft foam materials.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von PIPA-Polyolen und deren Ver-  
wendung zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen.



WO 2007/045372 A1

### Verfahren zur Herstellung von PIPA-Polyolen

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von PIPA-Polyolen und deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen.

PUR-Schaumstoffe werden durch Umsetzung von Polyisocyanaten und Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von Treibmitteln und anderen Additiven erhalten. Eine Übersicht über die Herstellung von Polyurethanen ist im Kunststoff-Handbuch, Band VII, „Polyurethane“, 3. Auflage, 1993, von Dr. G. Oertel (Carl Hanser Verlag) gegeben.

Hochelastische HR-Schaumstoffe werden überwiegend mit Füllstoff-modifizierten Polyolen hergestellt. Unterschiedliche Arten gefüllter Polyether sind bekannt: Polymerpolyole (PMPOs), Polyharnstoff-Dispersionen (PHD-Polyole) und Polyisocyanat-Polyaddition-Polyole (PIPA-Polyole). PMPOs werden durch die radikalische Copolymerisation von Styrol und Acrylnitril in Polyolen (US-A 3,304,273 und US-A 3,823,201) erhalten, PHD-Polyole (US-A 4,093,569 und GB-A 1,501,172) werden durch die Polyadditionsreaktion von Hydrazinen oder Aminen mit Mono-, Di- oder Polyisocyanaten in Polyolen hergestellt und PIPA-Polyole („PIPA-Process for the Future“, K. Picken, Urethanes Technology, 1984, S. 23-24, GB-A 2 072 204) werden durch die Polyaddition von Polyisocyanaten und Alkanolaminen (Verbindungen mit mindestens einer Hydroxylgruppe und mindestens einer primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe) in Polyetherpolyolen erhalten. In allen drei Fällen ist das Polyetherpolyol nahezu inert, aber die Reaktion eines geringen Anteils des Polyols mit dem Füllstoff stabilisiert die Dispersion.

Hochelastische Schaumstoffe sind nicht nur elastischer als Standardschaumstoffe sondern zeigen bessere Brandeigenschaften. Ein Ziel der Weichschaumhersteller ist die stetige Verbesserung der Brandeigenschaften der Schäume. Für verschiedene End-Anwendungen und in verschiedenen Ländern werden unterschiedliche Brandtests verwendet. Typische Beispiele sind „California 117A“, „California 117D“, „Motor Vehicle Safety System 302“ und „British Standard 5852 part 2, Crib V“. Insbesondere kann der letztere Test meistens nur durch die Verwendung eines relative hohen anteils an teuren Flammenschutzmitteln erreicht werden.

Obwohl viele PIPA-Polyole und deren Schäume bekannt sind, werden weitere PIPA-Polyole noch entwickelt, um bestimmte Eigenschaften der Polyole und deren Schäume zu verbessern.

Die Stabilität und/oder die Viskosität von PIPA-Polyolen ist oft problematisch. In EP-A 129 977 werden gute PIPA-Polyole erhalten, wenn ein Dispergiermittel bei der Herstellung verwendet wird. Ohne das Dispergiermittel sind die Produkte grobe, hoch viskose oder feste Pasten.

Ein Ziel vieler Entwicklungen ist die Erhöhung des Feststoff-Gehaltes, um die Eigenschaften der mit dem PIPA-Polyol hergestellten Schäume zu verbessern und die zu transportierende PIPA-Polyol-Menge zu verringern. Bei der Erhöhung des Füllstoffgehalts muss eine unakzeptable Steigerung der Viskosität vermieden werden. In EP-A 79 115 werden PIPA-Polyole mit 40-80 Gew.% Füllstoff beschrieben. Ein Teil des Isocyanats wird zurückbehalten und in einer späteren Stufe zugegeben. Wenn ein Polyol mit 50% Füllstoff hergestellt wird (Beispiel 3), ist das Verhältnis Triethanolamin zu TDI sehr wichtig: Mit 26,55 Teilen zu 23,45 Teilen wird ein Produkt erhalten, das auf einen Füllstoff-Gehalt von 10% verdünnt werden kann, während mit 23,08 Teilen zu 26,92 Teilen ein viskoses, klumpiges Produkt erhalten wird, welches bei Verdünnung auf einen Füllstoffgehalt von 10% Aggregate bildet.

In US-A 4,523,025 wird ein Polyamin im ersten Schritt mit Alkylenoxid reagiert und das Produkt aus dieser Reaktion mit einem Polyisocyanat in Gegenwart eines Polyols umgesetzt. Wird das Polyamin nicht zuerst mit dem Alkylenoxid reagiert, geliert das Reaktionsgemisch zu schnell; die Feststoffe setzen sich ab oder die Schäume sind von einer schlechteren Qualität. Der Nachteil dieser Methode ist, dass ein zusätzlicher Reaktionsschritt nötig ist.

In WO 94/12553 wird bei der Herstellung von PIPA-Polyolen mit einem Füllstoff-Gehalt von 25 - 70 % eine Reduzierung der Viskosität und eine Stabilisierung der Viskosität nach der Produktion (d.h. wenig oder keine Steigerung der Viskosität mit der Zeit) dadurch erreicht, dass dem Reaktionsgemisch aus Isocyanat und Olatin in einem zweiten Mischkopf ein zweites Olatin zugesetzt wird. Ohne die Zugabe des zweiten Olatins geliert das Produkt. In US-A 5,179,131 wird die Stabilisierung der Viskosität durch die Zugabe von 0,05 bis 0,5 Gew.-Teilen einer Mono- oder Di-Carbonsäure erreicht.

In WO 94/20558 werden die Viskosität und die Stabilität der PIPA-Dispersionen durch die Nutzung eines Stabilisators verbessert. Der Stabilisator ist selbst wiederum ein PIPA-Polyol. Auf dieser Art und Weise könnten PIPA-Polyole mit einem Füllstoff-Gehalt von 30 Gew.-% hergestellt werden, in denen sich der Füllstoff mit der Zeit nicht absetzt.

In WO 00/73364 wird beschrieben, dass die Stabilität (und Viskosität) von PIPA-Polyolen mit 30 - 80 % Füllstoff durch die Herstellung bei 60 bis 100°C und bei der Verwendung einer hohen Scherintensität verbessert werden können.

DE-A 198 11 471 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung stabiler Dispersionen. Dies wird durch die Zugabe eines monofunktionellen Amins (wie z.B. Di-N-Butylamin) erreicht. Die Vergleichsbeispiele ohne Di-N-Butylamin konnten entweder nicht als Weichschaumpolyol verarbeitet werden oder führten zu einer sehr ungleichmäßigen Schaumstruktur. In US-A 4,293,470 wird durch die

Zugabe von 0,1-1,0 Gew.% eines sekundären Amins wie Dibutylamin eine Änderung der Viskosität des gefüllten Polyols vermieden und damit eine verbesserte Lagerstabilität erreicht.

Die Verwendung von Wasser bei der Herstellung von PIPA- oder PHD-Polyolen zur Reduktion der Viskosität ist bekannt. Gemäß US-A 4,093,569 wird über 4 Gew.-% (besonders bevorzugt 10 - 25 Gew.-%) Wasser eingesetzt. Der Nachteil ist jedoch, dass die hohen Wasser-Anteile vor der Verschäumung entfernt werden müssen. Andere Dokumente des Standes der Technik lehren daher, geringere Wasser-Anteile zu verwenden. In US-A 4,497,913 werden ca. 0,1 bis 0,5 Gew.-% Wasser bei der Herstellung eines gefüllten Polyols aus einem kurzkettigen Polyol und einem Polyisocyanat zugegeben. In WO 2004/099281 wird die Herstellung von PIPA-Polyolen mit Füllstoff-

5  
10

Gehalten von 1 - 80 Gew.-% aus einem kurzkettigen Polyol und einem auf MDI basierenden Isocyanat in Gegenwart von 0,1 - 5 Gew.-% Wasser beschrieben.

Wie in WO 00/73364 beschrieben, führen viele der Verfahren zur Herstellung von PIPA-Polyolen zu Produkten mit einer hohen Viskosität, zu instabilen Produkten oder erzeugen in einer unkontrollierbaren Reaktion PIPA-Polyole, die einen Schaumkollaps verursachen können.

15 Aus dem Stand der Technik bekannte PIPA-Polyole neigen zur Inhomogenität (Klumpen- oder Agglomeratbildung) bzw. Instabilität (Phasenseparation oder Viskositätsänderung) und sind daher nicht zur Herstellung von Schaumstoffen geeignet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, PIPA-Polyole mit verbesserter Homogenität bereitzustellen. Es wurde nun gefunden, dass durch Zusatz von Harnstoff bei der Polyolherstellung eine

20

Verbesserung der Homogenität erreicht werden kann.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist PIPA-Polyole bereit zustellen, die zur Herstellung von Polyurethanweichschäumen verwendet werden können, wobei die Weichschäume ein verbessertes Brandverhalten bezüglich Massenverlust und Druchbrennzeit gemäß dem „British Standard 5822 part 2, Crib V“ Brandtest aufweisen als herkömmliche PIPA-Polyole.

25 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditions-Polyolen (PIPA-Polyolen), bei dem Polyisocyanate mit Aminen oder Alkanolaminen oder Mischungen davon in einem Polyetherpolyol in Gegenwart von Harnstoff und Wasser umgesetzt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird als Polyisocyanat bevorzugt Toluylendiisocyanat (TDI) eingesetzt, besonders bevorzugt in Form eines Isomerengemisches, das 80 Gew.-% 2,4-TDI enthält (,TDI 80'). In einer anderen Ausführungsform wird als Polyisocyanat Diphenylmethandiisocyanat

30

(MDI) verwendet in Form von monomerem MDI, Mischungen aus MDI und dessen höheren Homologen („polymeres MDI“) oder Mischungen derselben.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können mono-, di- oder trifunktionelle Amine mit primären, sekundären oder tertiären Aminogruppen, bevorzugt primären oder sekundären Aminogruppen, eingesetzt werden. Es können aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Amine verwendet werden. Beispiele für geeignete Amine sind N-Methyl-1,3-propandiamin, Phenylhydrazin, 1,12-Diamino-4,9-dioxadecan, 1,2,- Propylendiamin und 1,3-Propylendiamin,  $\alpha$ -Aminodiphenylmethan, N,N-Dibenzylethylendiamin, aminoterminierte Polyole (z.B. Jeffamine® der Fa. Huntsman ICI), N,N-bis(3-aminopropyl)methylamin, Cyclohexylamin, 3-Dimethylamino-1-propylamin, Diethylentriamin, Aminoethylpiperazin. Bevorzugte Amine sind 1,12-Diamino-4,9-dioxadecan, 1,2,-Propylendiamin,  $\alpha$ -Aminodiphenylmethan, N,N-Dibenzylethylendiamin, difunktionelles Polyoxypropylenamin mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 230 g/mol (Jeffamine® D230), 3-Dimethylamino-1-propylamin, Diethylentriamin.

Geeignete Alkanolamine für das erfindungsgemäße Verfahren sind Diethanolamin (DEOA), 3-Amino-1-propanol, Aminoethylethanolamin, Aminoethanol und Aminoethoxyethanol. Bevorzugt sind Diethanolamin, 3-Amino-1-propanol oder Aminoethylethanolamin. Besonders bevorzugt werden Kombinationen von Diethanolamin mit anderen Aminen oder Alkanolaminen eingesetzt. Bevorzugt beträgt das Mischungsverhältnis DEOA zu weiteren Aminen oder Alkanolaminen 0,5:1 bis 5:1. Die NH-Zahl der Gemische beträgt typischerweise 400 bis 700. Die unterschiedlichen Reaktivitäten von primären und sekundären NH-Gruppen werden hierbei nicht berücksichtigt. Es wird für die Rezepturberechnung davon ausgegangen, dass die OH-Gruppen in Alkanolaminen nicht reagieren.

Geeignete Polyetherpolyole für das erfindungsgemäße Verfahren weisen in der Regel eine OH-Zahl von 28 bis 56, eine OH-Funktionalität von 2 bis 4 und einen Ethylenoxidgehalt von 15 - 20 Gew.-% auf.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird eine wässrige Harnstoff-Lösung mitverwendet. Das Gewichtsverhältnis von Harnstoff zu Wasser beträgt in der Regel 1:1. Die Löslichkeit von Harnstoff in Wasser bei 20°C beträgt 1080g/l, so dass deutlich konzentrierte Lösungen nicht möglich sind. Insgesamt werden 0,5 bis 5 Gew.-Teile, bevorzugt 1 bis 2 Gewichtsteile, bezogen auf die gesamte Rezeptur, der wässrigen Harnstoff-Lösung mit verwendet. Eine verdünntere Lösung kann ebenfalls zu homogenen Dispersionen führen. In diesem Fall müssen die Mengen entsprechend angepasst werden. Sehr verdünnte Lösungen sind jedoch nicht von Interesse, wenn deren Verwendung bedeutet, dass die damit hergestellten PIPA-Polyole mehr als ca. 3 Teile Wasser enthalten würden,

denn typischerweise werden bei der Verschäumung 3 Teile Wasser verwendet und ein zusätzlicher Schritt (Destillation zur Entfernung des Wasserüberschusses) ist nicht erwünscht.

Gegebenfalls können 0,1 bis 2,0 Gew.-Teile, bezogen auf die gesamte Rezeptur, eines Antioxidans zugegeben werden.

- 5 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden Polyisocyanat und Amine bzw. Alkanolamine in solchem Verhältnis eingesetzt, dass das Verhältnis der Isocyanatgruppen zu den gegenüber Isocyanat reaktiven NH oder NH<sub>2</sub>-Gruppen 0,90 bis 1,1, bevorzugt 0,95 bis 1,05, besonders bevorzugt 1:1 beträgt. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten PIPA-Polyole weisen Füllstoffgehalte von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, auf.
- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren kann durchgeführt werden, indem zunächst Polyetherpolyol, Amine bzw. Alkanolamine, Wasser und Harnstoff vermischt werden und anschließend das Polyisocyanat zugegeben wird. Alternativ können auch alle Komponenten gleichzeitig in einem Mischkopf vermischt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Regel bei Raumtemperatur durchgeführt.
- 15 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten PIPA-Polyole zeichnen sich durch besondere Homogenität aus und lassen sich daher vorteilhaft zu Polyurethan-Weichschäumen weiterverarbeiten.

- Es wird angenommen, dass Harnstoff chemisch an der Reaktion teilnimmt und zwar in einer solchen Weise, dass er die Dispersion stabilisiert. Wie in WO 94/20558 beschrieben, muss ein für
- 20 Polyurethan-Weichschäume nutzbares Polymer Polyol eine stabile Dispersion von diskreten Polymerpartikeln in einem Basis-Polyether sein. Das gefüllte Polyol muss auch gute Verarbeitungseigenschaften zeigen: Die Viskosität muss in einem akzeptablen Bereich liegen, so dass das gefüllte Polyol in konventionellen Schaumanlagen bearbeitet werden kann. Idealerweise soll dieses gefüllte Polyol auch zu einem Schaum mit guter Zellöffnung führen: d.h. nicht zu viel Zellöffnung, weil
- 25 sonst Schaumkollaps auftritt und nicht zu wenig Zellöffnung um einen Schrumpf oder eine schlechte Qualität des daraus resultierenden Schaums zu vermeiden.

**Beispiele**

Soweit nicht anders angegeben, bedeuten in den Tabellen Teile immer Gewichtsteile und Prozentangaben Gewichtsprozent. Die Viskositäten der PIPA-Polyole wurden mit einem Rotationsviskosimeter „Rheostress RS75“ der Fa. Haake bei einer Schergeschwindigkeit von 50/s bei 25°C gemessen. Zur Bestimmung der Hydroxylzahl (OHZ) wurde eine Probe des Polyols in Pyridin bei Raumtemperatur mit einem Überschuss an Essigsäureanhydrid unter 4-Dimethylaminopyridin-Katalyse umgesetzt. Der Überschuss Essigsäureanhydrid wurde mit Wasser verseift und die entstandene Essigsäure mit Natronlauge titriert. Der Gesamt-Basengehalt wurde durch potentiometrische Titration gemessen: Die basischen Bestandteile einer in Essigsäure gelösten Probe wurden mit Perchlorsäure potentiometrisch titriert.

Folgende Produkte werden in den Beispielen verwendet:

Polyether A:	trifunktionelles Polyetherpolyol der OHZ 35 mit einem EO-Gehalt von 17,5 Gew.-%.
DEOA	Diethanolamin
15 Desmodur® T80:	Gemisch aus 2,4- und 2,6-TDI (80:20) mit einem NCO-Gehalt von 48 Gew.-%.
Irganox® 1135:	Antioxidans (Ciba Speciality Chemicals)
Irganox® 68b:	Antioxidans (Ciba Speciality Chemicals)
Jeffamine® D230:	Polyoxypropylenamin, MG = 230, (Huntsmann ICI).
20 Tegostab® B8681:	Schaumstabilisator auf Polysiloxan-Polyether-Basis (Goldschmidt AG).
Niax® A1:	Bis(2-dimethylamino)ethylether in Dipropylenglycol (GE Speciality Chemicals).
Dabco® 33-LV:	33% Triethylendiamin, 67% Dipropylenglycol (Air Products).
Desmorapid® SO:	Zinn 2-Ethylhexanoat (Rhein Chemie)
25 Levagard PP:	Tris(2-chloroisopropyl)phosphat (Rhein Chemie).

**Verfahren für Beispiele 1- 9**

- Polyether A, die Amine und/oder Alkanolamine und eine wässrige Harnstoff-Lösung (50 Gew.-%) wurden in einem Mischbecher bei Raumtemperatur vorgelegt. Mit einem Pendraulik-Rührer wurde bei ~2400 U/min zwei Minuten gerührt. Desmodur® T80 wurde in einer Portion zugegeben und bei
- 5 ~2400 U/min weitere 2 Minuten gerührt. Aufgrund der Exothermie der Reaktion, erwärmte sich die Mischung deutlich. Sobald die Dispersion auf ca. 60°C abgekühlt war, wurde Irganox® 1135 zugegeben.

Beispiel		1	2	3	4	5
Polyether A	Tle.	77,82	77,81	77,80	77,80	77,81
DEOA	Tle.	10,93	8,12	8,21	8,12	8,12
α-Aminodiphenylmethan	Tle.		3,49			
N,N-Dibenzylethylendiamin	Tle.			2,90		
Jeffamin D230	Tle.				2,94	
Aminoethylethanolamin	Tle.					1,93
Harnstoff	Tle.	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Wasser	Tle.	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Irganox 1135	Tle.	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Desmodur T80	Tle.	9,047	8,376	8,895	8,945	9,943
Füllstoffgehalt (%)		20	20	20	20	20
Viskosität [bei 50/s @25°C] (mPas)		1850	4390	1850	1821	1908
OH-Zahl (mgKOH/g)		148	117	119	118	127
Gesamt-Basen-Gehalt (mgKOH/kg)		1898	1177	1398	1197	3334

Beispiel		6	7	8	9
Polyether A	Tle.	77,80	77,80	77,80	88,90
DEOA	Tle.	8,12	8,12	5,36	4,06
Aminoethylethanolamin	Tle.				0,97
3-Amino-1-propanol	Tle.	2,39			
2-(2-Aminoethoxyethanol)	Tle.		2,82	5,58	
Harnstoff	Tle.	1,0	1,0	1,0	0,5
Wasser	Tle.	1,0	1,0	1,0	0,5
Irganox 1135	Tle.	0,2	0,2	0,2	0,1
Desmodur T80	Tle.	9,488	9,055	9,055	4,971
Füllstoffgehalt (%)		20	20	20	10
Viskosität [bei 50/s @25°C] (mPas)		2001	2156	2521	1217
OH-Zahl (mgKOH/g)		135	134	119	78
Gesamt-Basen-Gehalt (mgKOH/kg)		2361	2433	2839	1077

- 10 Alle PIPA-Dispersionen 1 - 9 waren homogen und wiesen Viskositäten zwischen 1800 und 4500 mPa·s (bei 25°C) auf.



In den Vergleichsbeispielen 1a-9a wurde die PIPA-Herstellung ohne Harnstoff durchgeführt: Anstelle der wässrigen Harnstoff-Lösung wurde nur Wasser verwendet. Nur im Fall von 6a wurde eine homogene PIPA-Dispersion erhalten.

#### Verfahren für Vergleichsbeispiele 1a - 9a

- 5 Polyether A, die Amine und/oder Alkanolamine und Wasser wurden in einem Mischbecher bei Raumtemperatur vorgelegt. Mit einem Pendraulik-Rührer wurde bei ~2400 U/min zwei Minuten gerührt. Desmodur® T80 wurde in einer Portion zugegeben und bei ~2400 U/min weitere 2 Minuten gerührt. Aufgrund der Exothermie der Reaktion, erwärmte sich die Mischung deutlich. Sobald die Dispersion auf ca. 60°C abgekühlt war, wurde Irganox® 1135 zugegeben.

Beispiel		1a	2a	3a	4a	5a
Polyether A	Tle.	78,82	78,81	78,80	78,80	78,81
DEOA	Tle.	10,93	8,12	8,21	8,12	8,12
α-Aminodiphenylmethan	Tle.		3,49			
N,N-Dibenzylethylendiamin	Tle.			2,90		
Jeffamin D230	Tle.				2,94	
Aminoethylethanolamin	Tle.					1,93
Harnstoff	Tle.	-	-	-	-	-
Wasser	Tle.	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Irganox 1135	Tle.	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Desmodur T80	Tle.	9,047	8,376	8,895	8,945	9,943
Füllstoffgehalt (%)		20	20	20	20	20
Kommentar		nicht homogen	nicht homogen	nicht homogen	nicht homogen	nicht homogen: Klumpen

10

Beispiel		6a	7a	8a	9a
Polyether A	Tle.	78,80	78,80	78,80	88,90
DEOA	Tle.	8,12	8,12	5,36	4,06
Aminoethylethanolamin	Tle.				0,965
3-Amino-1-propanol	Tle.	2,39			
2-(2-Aminoethoxyethanol)	Tle.		2,82	5,58	
Harnstoff	Tle.	-	-	-	-
Wasser	Tle.	1,0	1,0	1,0	0,5
Irganox 1135	Tle.	0,2	0,2	0,2	0,1
Desmodur T80	Tle.	9,488	9,055	9,055	4,971
Füllstoffgehalt (%)		20	20	20	10
Viskosität [bei 50/s @25°C] (mPas)		1634			
OH-Zahl (mgKOH/g)		134			
Gesamt-Basen-Gehalt (mgKOH/kg)		1497			
Kommentar			Schlieren: keine stabile Dispersion	Schlieren: keine stabile Dispersion	nicht homogen

In den Vergleichsbeispielen 1b-9b wurde die PIPA-Herstellung ohne Harnstoff und ohne Wasser durchgeführt. Alle Polyole waren inhomogen.

**Verfahren für Vergleichsbeispiele 1b - 9** Erstelldatum 05.07.2006 10:00 b

- 5 Polyether A und die Amine und/oder Alkanolamine wurden in einem Mischbecher bei Raumtemperatur vorgelegt. Mit einem Pendraulik-Rührer wurde bei ~2400 U/min zwei Minuten gerührt. Desmodur® T80 wurde in einer Portion zugegeben und bei ~2400 U/min weitere 2 Minuten gerührt. Aufgrund der Exothermie der Reaktion, erwärmte sich die Mischung deutlich. Sobald die Dispersion auf ca. 60°C abgekühlt war, wurde Irganox® 1135 zugegeben.

Beispiel		1b	2b	3b	4b	5b
Polyether A	Tle	79,82	79,8	79,80	79,80	79,81
DEOA	Tle	10,93	8,12	8,21	8,12	8,12
α-Aminodiphenylmethan	Tle		3,49			
N,N-Dibenzylethylendiamin	Tle			2,90		
Jeffamin D230	Tle				2,94	
Aminoethylethanolamin	Tle					1,93
Harnstoff	Tle	-	-	-	-	-
Wasser	Tle	-	-	-	-	-
Irganox 1135	Tle	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Desmodur T80	Tle	9,047	8,376	8,895	8,945	9,943
Füllstoffgehalt (%)		20	20	20	20	20
Kommentar		nicht homogen	nicht homogen	nicht homogen	nicht homogen: Klumpen	nicht homogen (Füllstoff grobkörnig)

Beispiel		6b	7b	8b	9b
Polyether A	Tle	79,80	79,80	79,80	88,90
DEOA	Tle	8,12	8,12	5,36	4,06
Aminoethylethanolamin	Tle				0,965
3-Amino-1-propanol	Tle	2,39			
2-(2-Aminoethoxyethanol)	Tle		2,82	5,58	
Harnstoff	Tle	-	-	-	-
Wasser	Tle	-	-	-	-
Irganox 1135	Tle	0,2	0,2	0,2	0,1
Desmodur T80	Tle	9,488	9,055	9,055	4,971
Füllstoffgehalt (%)		20	20	20	10
Kommentar		nicht homogen	nicht homogen	nicht homogen	nicht homogen

Die homogenen PIPA-Dispersionen 1-9 und 6a wurden zur Herstellung von Weichschaumstoffen eingesetzt (Beispiele 10-19):

### **Beispiele 10-19**

100 Teile der PIPA-Polyol-Dispersionen wurden mit Wasser, Tegostab® B8681, DEOA, Niax® A1 und Dabco® 33-LV für 20 s gerührt. Nach Zugabe von Desmorapid® SO wurde das Gemisch weitere 10 s gerührt. Anschließend wurde Desmodur® T80 zugegeben und 8 bis 13 s (je nach Startzeit) gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in eine Form gegossen. Der Schaum wurde nach Ende der

Beispiel		10	11	12	13	14
PIPA-Polyol-Dispersion-Nr		1	2	3	4	5
PIPA-Polyol-Dispersion	Tle	100	100	100	100	100
Wasser	Tle	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
B8681	Tle	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
DEOA	Tle	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Niax A1	Tle	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Dabco 33LV	Tle	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Desmorapid SO	Tle	0,25	0,25	0,25	0,25	0,18
T80	Tle	38,3	38,3	38,3	38,3	38,3
Startzeit	s	10	9	9	10	9
Steigzeit	s	95	90	100	115	95
Rohdichte	kg/m <sup>3</sup>	34,4	36,0	33,0	31,3	34,6
Strömungswiderstand (Wassersäule)	mm	70	100	75	90	80
Schaumstruktur		OK	OK	OK	OK	OK

Steigzeit 20 Minuten bei 100-120°C ausgeheizt.

Beispiel		15	16	17	18	19
PIPA-Polyol-Dispersion-Nr		6	6a	7	8	9
PIPA-Polyol-Dispersion	Tle	100	100	100	100	100
Wasser	Tle	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
B8681	Tle	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
DEOA	Tle	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Niax A1	Tle	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Dabco 33LV	Tle	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Desmorapid SO	Tle	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
T80	Tle	38,3	38,3	38,3	38,3	38,3
Startzeit	s	10	14	9	9	9
Steigzeit	s	90	120	115	120	115
Rohdichte	kg/m <sup>3</sup>	33,5	32,9	35,4	34,0	31,1
Strömungswiderstand (Wassersäule)	mm	85	90	80	55	110
Schaumstruktur		OK	starker Schrumpf	OK	OK	OK

Die Startzeit ist der Zeitraum vom Beginn des letzten Mischvorganges bis zu einer optisch wahrnehmbaren Veränderung oder eines deutlichen Anstiegs des Volumens des Reaktionsgemisches.

Die Steigzeit ist die Zeitspanne zwischen Vermischungsbeginn und maximaler vertikaler Schaumausdehnung. Die Rohdichte wird durch die Bestimmung von Volumen und Masse eines Probekörpers ermittelt.

Der Strömungswiderstand (Offenzelligkeit) wird bestimmt, indem der Prüfkörper mit Luft durchströmt und der Widerstand dieses Luftstroms mit Hilfe einer Wassersäule auf einer Skala von 0 bis 350 mm gemessen wird. Die dazu verwendete Apparatur besteht aus einem mit einer Millimeter-einteilung von 0 bis 350 versehenen Glaszylinder, dessen Innendurchmesser 36 mm beträgt, und einem Innenrohr von 7 mm lichter Weite. Dieses Innenrohr endet oben in einem T-Stück, an das an der einen Seite die Luftzufuhr und an der anderen Seite der Schlauch mit dem Messkopf angeschlossen wird. Der Schlauch für den Messkopf besitzt einen Innendurchmesser von 12 mm und eine Länge von 1,80 m. Der Glaszylinder ist nach unten geschlossen und kann über den nach hinten angebrachten Trichter mit Wasser gefüllt werden. Das Prüfgerät wird über zwei Hähne, einen Druckminderer und einen Schlauch von beliebiger Länge und beliebigem Durchmesser an eine Druckluftquelle angeschlossen, wobei der Druckminderer auf ca. 2,0 bar eingestellt wird. Der Glasbehälter wird mit destilliertem Wasser befüllt, bis der untere Meniskusrand die H<sub>2</sub>O-Std.-Marke erreicht. Dann wird Hahn 1 aufgedreht und die Strömungsgeschwindigkeit am Hahn 2 so lange verändert, bis der untere Meniskusrand der Innensäule die 0 mm-Marke erreicht und damit ein Vordruck von 100 mm Wassersäule eingestellt ist. Nach der Einstellung des Vordrucks wird der Messkopf ohne Druck auf die Probe gesetzt und es wird die sich im Innenrohr einstellende Höhe der Wassersäule abgelesen. Diese ist gleich dem Strömungswiderstand der Probe.

Dispersionen 1-9, die mit der wässrigen Harnstoff Lösung hergestellt wurden, führten zu akzeptablen Weichschaumstoffen. Dispersion 6a, die ohne Harnstoff hergestellt wurde, führte zu einem inakzeptablen Schaum mit starkem Schrumpf. Dies zeigt, dass die Verwendung einer wässrigen Harnstoff-Lösung bei der Herstellung des PIPA-Polyols nicht nur zu einer Verbesserung der Polyol-Homogenität führt, sondern auch einen positiven Einfluss auf die Verschäumung haben kann.

#### Vergleichsbeispiele 20-21

In den Vergleichsbeispielen 20 und 21 wurde das gefüllte Polyol mit dem Katalysator Dibutylzinndilaurat und ohne wässrige Harnstoff-Lösung hergestellt. Beispiel 20 ist direkt vergleichbar mit Beispiel 9. Die in den Beispielen 20 und 9 eingesetzten Polyole sind beide homogen, aber das Polyol in Beispiel 20 führt zu Schaumkollaps. In Beispiel 21 wurde ebenfalls ein Polyol mit Dibutyl-

tylzinndilaurat als Katalysator hergestellt. Das entsprechende gefüllte Polyol war jedoch nicht homogen.

Beispiel		20	21
Polyether A	Tle	89,40	89,40
DEOA	Tle	4,06	4,06
Aminoethylethanolamin	Tle	0,97	
3-Amino-1-propanol	Tle		1,20
Dibutylzinndilaurat	Tle	0,03	0,03
Desmodur T80	Tle	4,98	4,744
Füllstoffgehalt (%)		10	10
Viskosität [bei 50/s @25°C] (mPas)		1294	
OH-Zahl (mgKOH/g)		82	nicht homogen
Gesamt-Basen-Gehalt (mgKOH/kg)		1863	
Verschäumung		Kollaps	-

#### Beispiele 22 und 24 und Vergleichsbeispiele 23 und 25

- 5 Beispiel 22 ist ein 10%-ige PIPA hergestellt wie in Beispiel 9, nur das in diesem Fall das PIPA-Polyol über einen Niederdruck-Mischkopf mit mechanischem Rührer hergestellt wird. Im Vergleichsbeispiel 23 wurde ein Standard PIPA auf TEOA-Basis und mit Dibutylzinndilaurat-Katalyse auch über einen Niederdruck-Mischkopf mit mechanischem Rührer hergestellt. Beide
- 10 Versuche führten zu stabilen PIPA-Polyolen, die in Beispiel 24 und Vergleichsbeispiel 25 auf einer UBT-Anlage geschäumt wurden. Obwohl beide Produkte den „Crib V“ Brandtest bestehen (Massenverlust <60g und Brennzeit < 10 min), sind der Massenverlust und die Durchbrennzeit bei den Schäumen mit den erfindungsgemäßen PIPA-Polyolen in Beispiel 24 kleiner als im Vergleichsbeispiel 25. Dies zeigt, dass die Brandeigenschaften durch Optimierung der Polyol-Kombinationen verbessert werden können.

Beispiel		22	23
Polyether A	Tle	88,94	89,90
DEOA	Tle	4,04	
Aminoethylethanolamin	Tle	0,97	
Triethanolamin	Tle		4,7
Harnstoff	Tle	0,5	
Wasser	Tle	0,5	
Irganox 68b	Tle	0,1	0,1
Dibutylzinndilaurat	Tle		0,03
Desmodur T80	Tle	4,94	5,3
Füllstoffgehalt (%)		10	10

Beispiel		24	25
PIPA-Polyol-Dispersion-Nr		22	23
PIPA-Polyol-Dispersion	Tle	100	100
Wasser	Tle	2,7	2,7
B8681	Tle	0,35	0,35
DEOA	Tle	1,2	1,2
Dabco 33LV	Tle	0,2	0,2
Levagard PP	Tle	8,0	8,0
Desmorapid SO	Tle	0,18	0,22
T80	Tle	36,8	36,8
Startzeit	s	13	13
Steigzeit	s	120	95
Rohdichte	kg/m <sup>3</sup>	39,3	38,2
<b>BS 5852 "Crib V" Brandtest</b>			
Massenverlust (< 60 g)	g	32/29*	34/36*
Durchbrennzeit (< 10 min)	min	2,55/3,15*	3,20/3,25*
Test bestanden		ja	ja

\* Doppelbestimmung

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditions-Polyolen (PIPA-Polyolen), bei dem Polyisocyanate mit Aminen oder Alkanolaminen in einem Polyetherpolyol in Gegenwart von Harnstoff und Wasser umgesetzt werden.
- 5 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem als Polyisocyanat ein Isomerengemisch von Tolylendiisocyanat (TDI) eingesetzt wird, das 80 Gew.-% 2,4-TDI enthält.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, bei dem als Alkanolamin Diethanolamin, 3-Amino-1-propanol oder Aminoethylethanolamin eingesetzt werden.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem Mischungen von Diethanolamin  
10 mit Aminen oder Alkanolaminen eingesetzt werden.
5. PIPA-Polyole, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.
6. Verwendung von PIPA-Polyolen gemäß Anspruch 5 zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/009750

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/08 C08G18/32 C08G18/40  
ADD. C08G101/00

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G

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.
Y	EP 0 358 427 A2 (BP CHEM INT LTD [GB]) 14 March 1990 (1990-03-14) page 3, lines 27-36; examples 4-6 claims 1-9	1-6
Y	WO 2004/099281 A1 (HUNTSMAN INT LLC [US]; YU JIANMING [BE]; VERHELST GABRIEL ALBERT [BE]) 18 November 2004 (2004-11-18) paragraph [0004] paragraphs [0020] - [0022] paragraphs [0031], [0032]; claims 1-10	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

### \* Special categories of cited documents:

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

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

Date of the actual completion of the international search

9 January 2007

Date of mailing of the international search report

26/01/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Krätzschar, Ulrike



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/009750

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0358427	A2	14-03-1990	DK 441889 A	09-03-1990
			FI 894204 A	09-03-1990
			JP 2163114 A	22-06-1990
			NO 893564 A	09-03-1990
			US 5118721 A	02-06-1992
WO 2004099281	A1	18-11-2004	AU 2004236428 A1	18-11-2004
			BR PI0409646 A	25-04-2006
			CA 2520890 A1	18-11-2004
			CN 1784442 A	07-06-2006
			JP 2006526044 T	16-11-2006
			KR 20060009322 A	31-01-2006
			MX PA05012176 A	08-02-2006
			US 2006058410 A1	16-03-2006

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/009750

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08G18/08 C08G18/32 C08G18/40  
ADD. C08G101/00

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 358 427 A2 (BP CHEM INT LTD [GB]) 14. März 1990 (1990-03-14) Seite 3, Zeilen 27-36; Beispiele 4-6 Ansprüche 1-9	1-6
Y	WO 2004/099281 A1 (HUNTSMAN INT LLC [US]; YU JIANMING [BE]; VERHELST GABRIEL ALBERT [BE]) 18. November 2004 (2004-11-18) Absatz [0004] Absätze [0020] - [0022] Absätze [0031], [0032]; Ansprüche 1-10	1-6

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

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Januar 2007

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/01/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5318 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Krätzschmar, Ulrike

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/009750

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0358427	A2	14-03-1990	DK	441889 A	09-03-1990
			FI	894204 A	09-03-1990
			JP	2163114 A	22-06-1990
			NO	893564 A	09-03-1990
			US	5118721 A	02-06-1992
<hr/>					
WO 2004099281	A1	18-11-2004	AU	2004236428 A1	18-11-2004
			BR	PI0409646 A	25-04-2006
			CA	2520890 A1	18-11-2004
			CN	1784442 A	07-06-2006
			JP	2006526044 T	16-11-2006
			KR	20060009322 A	31-01-2006
			MX	PA05012176 A	08-02-2006
US	2006058410 A1	16-03-2006			
<hr/>					