

(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
07. Dezember 2017 (07.12.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/207609 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/76 (2006.01) C08J 9/12 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01) C08J 9/14 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01) C08G 101/00 (2006.01)

SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/063120

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Mai 2017 (31.05.2017)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
16172105.5 31. Mai 2016 (31.05.2016) EP

(71) Anmelder: COVESTRO DEUTSCHLAND AG
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen
(DE).

(72) Erfinder: ARNTZ, Hans-Detlef; Auenbogen 1, 51491
Overath (DE). FELSKE, Ernst; Roonstr. 13, 41464 Neuss
(DE). KLASEN, Patrick; Schulstr. 15, 52391 Vettweiß
(DE). MICHEL, Erhard; Apfelstieg 19, 32680 Stade
(DE). FROMMONT, Marion; Am Thelenhof 22, 51377
Leverkusen (DE). ALBERS, Reinhard; Mettlacher Str. 15,
51375 Leverkusen (DE).

(74) Anwalt: LEVPAT; Covestro AG, Gebäude 4825, 51365
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, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP,
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,

(54) Title: REACTION SYSTEM FOR A 1-K POLYURETHANE FOAM

(54) Bezeichnung: REAKTIONSSYSTEM FÜR EINEN 1-K POLYURETHANSCHAUM

(57) Abstract: The invention relates to a single component reaction system for producing rigid polyurethane foam substances with particularly good flammability properties, a method for producing same and use of same, and the rigid polyurethane foam substances produced therefrom.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Einkomponenten-Reaktionssystem zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen mit besonders guten Brandeigenschaften, ein Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung sowie die daraus hergestellten Polyurethan-Hartschaumstoffe.



WO 2017/207609 A1

Reaktionssystem für einen 1-K Polyurethanschaum

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Einkomponenten (1K)-Reaktionssystem zur Herstellung von Polyurethan- Hartschaumstoffen mit besonders guten Brandeigenschaften, Verfahren zu dessen Herstellung und deren Verwendung. Die Erfindung betrifft auch die aus dem erfindungsgemäßen
5 Einkomponenten-Reaktionssystem hergestellten Hartschäume.

Das erfindungsgemäße Einkomponenten-Reaktionssystem umfasst die folgenden Bestandteile:

- A) eine organische Polyisocyanatkomponente, die teilweise als Präpolymer vorliegt (im folgenden genannt „Semipräpolymer“),
- 10 B) eine isocyanatreaktive Komponente, deren isocyanatreaktive funktionelle Gruppen ausschließlich solche mit wenigstens einem Zerewitinoff-reaktiven Wasserstoffatom sind,
- C) mindestens einen Schaumstabilisator,
- D) mindestens einen Katalysator, der geeignet ist, die Reaktion des Semipräpolymers mit der Luftfeuchtigkeit zu katalysieren,
- 15 E) mindestens ein physikalisches Treibmittel mit einem Siedepunkt von weniger als 0 °C und gegebenenfalls Co-Treibmittel, sowie
- F) gegebenenfalls Hilfs-, Zusatzstoffe und

wobei das Semipräpolymer durch Umsetzung von

20 einer organischen Polyisocyanatkomponente A.1), welche zu mindestens 80 Gew.-% aus den monomeren Diphenylmethandiisocyanaten 2,4'-MDI, 2,2'-MDI und/oder 4,4'-MDI (im Folgenden einzeln oder gemeinsam „monomeres MDI“ oder „mMDI“ genannt) besteht, und

einer Polyolkomponente A.2) mit einer Funktionalität F_n (bezogen auf die Zerewitinoff-reaktiven Wasserstoffatome in der Polyolkomponente) von $> 2,0$ bis $< 3,0$ und einer OH-Zahl von 28 – 350 mg KOH/g gebildet wird, und

25 wobei die organische Polyisocyanatkomponente A) weiterhin dadurch gekennzeichnet ist, dass der Gehalt an freien, nicht mit Polyol reagierten Isocyanaten > 1 bis < 25 Gew.-% beträgt, und

der NCO-Gehalt $> 7,5$ bis ≤ 13 Gew.-%, insbesondere > 8 bis ≤ 13 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A), beträgt.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines Einkomponenten-Reaktionssystems, ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen aus einem Einkomponenten-Reaktionssystem, einen Hartschaumstoff, erhältlich aus einem Einkomponenten-Reaktionssystem, die Verwendung eines Einkomponenten-Reaktionssystems als 1-K Montage-schaum, sowie einen Druckbehälter enthaltend ein Reaktionssystem und ein Treibmittel.

Die Herstellung von Polyurethanschäumen aus Einwegdruckbehältern ist bekannt. Dabei wird ein isocyanatgruppenhaltiges Präpolymer durch Reaktion von Polyolen unter Zusatz von Schaumstabilisatoren und Katalysatoren sowie gegebenenfalls von Weichmachern, Flammschutzmitteln, Vernetzern und weiteren Zusatzstoffen mit organischen Di- und/oder Polyisocyanaten hergestellt. Diese Umsetzung erfolgt normalerweise in Gegenwart von verflüssigtem Treibgas in einem Druckbehälter. Nach Abschluss der Präpolymerbildung kann der Schaum dann über ein Ventil dosiert ausgetragen werden. Dabei besitzt der Schaum zuerst eine sahnige Konsistenz und härtet dann anschließend durch Einwirken der Umgebungsfeuchtigkeit, z.B. aus der Luft unter Volumenvergrößerung, aus. Bei solchen Schäumen spricht man daher von Einkomponentenschäumen (1K-Schäume).

Um die gewünschten Endeigenschaften des Schaumes wie z.B. Härte, Zellbeschaffenheit zu erhalten, wird mit einem deutlichen Überschuss des Isocyanats gegenüber der Polyolkomponenten gearbeitet. Auf diese Weise wird die sogenannte Vorverlängerung und damit die Molekulargewichtsverteilung des Präpolymers reguliert. Je geringer die Vorverlängerung, desto enger die Molekulargewichtsverteilung, desto präziser einstellbar die Endeigenschaften des ausgehärteten PUR-Schaums.

Ein großes Anwendungsgebiet für 1K-Schäume ist die Bauindustrie, wo gewisse Brandschutznormen zu erfüllen sind. Die meisten Produkte enthalten polymeres MDI, d.h. Mischungen aus monomerem MDI und den höherkernigen, homologen Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten, und weiterhin ein flüssiges Flammschutzmittel, z.B. Triethylphosphat (TEP) und/oder Tris(2-chlorpropyl)phosphat (TCPP), um die Anforderungen für eine B2 – Klassifizierung nach der Brandschutznorm DIN 4102-1 (1998) zu erfüllen. Die genannten Flammschutzmittel sind jedoch im Schaum nicht chemisch gebunden und können mit der Zeit ausdiffundieren, wodurch sich die Brandeigenschaften ändern. Zum anderen stehen diese Flammschutzmittel aufgrund ihrer zunehmenden Verbreitung in der Umwelt und teilweise gesundheitsschädlicher Wirkung in der Kritik.

In WO 2015/082460 wird ein 1K-Reaktionssystem beschrieben, welches auf einem monomerarmen Polyisocyanat – Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von weniger als 7,5 Gew.-% basiert und dessen Gehalt an freiem monomerem Isocyanat durch Destillation auf höchstens 1 Gew.-% reduziert wird. Unter bestimmten Bedingungen, nämlich bei Kombination von Ethylenoxid-haltigen Polyolen, Polyesterpolyolen oder bromierten einbaubaren Flammschutzmitteln mit einem bestimmten Stabilisator, können mit diesen Systemen auch ohne Zugabe nicht einbaubarer Flammschutzmittel 1K-Schäume mit B2-Brandverhalten erhalten werden. Nachteilig an der Verwendung von Isocyanaten auf Basis MDI mit einem niedrigen Monomergehalt von < 1 Gew.-% ist allerdings, dass für seine Herstellung ein zusätzlicher Destillationsschritt notwendig ist und die hohe Viskosität des Isocyanats die Auswahl der Polyolkomponente beschränkt.

Der Einsatz von polymerem MDI wird beispielsweise in der DE4443432 offenbart, welche eine unter Druck stehende, Treibmittel enthaltende Isocyanat-Semipräpolymermischung, erhältlich durch Umsetzung eines Polyisocyanats mit mindestens einer Polyhydroxyverbindung in Gegenwart von Monoalkoholen oder Hydroxyketonen mit 1 – 25 Kohlenstoffatomen beschreibt. In den Beispielen wird ein polymeres MDI mit einem Gehalt von 48 % monomerem MDI eingesetzt. Brandeigenschaften werden nicht offenbart.

Ausgehend vom Stand der Technik bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, eine 1K-Polyurethan-Formulierung auf Basis eines entsprechenden Semipräpolymers zur Verfügung zu stellen, die gut austragbare und gleichzeitig nach dem Aushärten feste Polyurethanschäume liefert, welche auch ohne Zusatz von Flammschutzmitteln und bei niedrigem Gesamthalogengehalt (< 200 ppm) gute Brandeigenschaften und gleichzeitig gute Verarbeitungseigenschaften aufweist. Bevorzugt soll die 1K-Formulierung, zu Montageschaum verarbeitet, im Brandtest die B2-Klassifizierung nach DIN 4102-1 (1998) erhalten.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Einkomponenten-Reaktionssystem zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen, umfassend die folgenden Bestandteile:

- A) eine organische Polyisocyanatkomponente umfassend ein Semipräpolymer,
- B) eine isocyanatreaktive Komponente, deren isocyanatreaktive funktionelle Gruppen ausschließlich solche mit wenigstens einem Zerewitinoff-reaktiven Wasserstoffatom sind,
- C) mindestens einen Schaumstabilisator,

- D) mindestens einen Katalysator, der geeignet ist, die Reaktion des Semipräpolymers mit der Luftfeuchtigkeit zu katalysieren,
- E) mindestens ein physikalisches Treibmittel mit einem Siedepunkt von weniger als 0 °C und gegebenenfalls Co-Treibmittel, sowie
- 5 F) gegebenenfalls Hilfs-, Zusatzstoffe und

wobei das Semipräpolymer durch Umsetzung von

einer organischen Polyisocyanatkomponente A.1), welche zu mindestens 80 Gew.-% aus den monomeren Diphenylmethandiisocyanaten 2,4'-MDI, 2,2'-MDI und/oder 4,4'-MDI (im Folgenden einzeln oder gemeinsam „monomeres MDI“ oder „mMDI“ genannt) besteht, und

- 10 einer Polyolkomponente A.2) mit einer Funktionalität F_n (bezogen auf die Zerewitinoff-reaktiven Wasserstoffatome in der Polyolkomponente) von $> 2,0$ bis $< 3,0$ und einer OH-Zahl von 28 – 350 mg KOH/g gebildet wird, und

wobei die organische Polyisocyanatkomponente A) weiterhin dadurch gekennzeichnet ist, dass der Gehalt an freien, nicht mit Polyol reagierten Isocyanaten > 1 bis < 25 Gew.-% beträgt, und

- 15 der NCO-Gehalt $> 7,5$ bis ≤ 13 Gew.-%, insbesondere > 8 bis ≤ 13 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A), beträgt.

Mit „Semipräpolymer“ im Sinne dieser Anmeldung wird ein Präpolymer bezeichnet, welches durch teilweise Umsetzung einer Isocyanatkomponente mit einer Polyolkomponente erhalten wird und welches noch freie, nicht umgesetzte Anteile der Isocyanatkomponente enthält.

- 20 Mit „Funktionalität“ oder „ F_n “ einer Komponentenmischung ist im Sinne dieser Anmeldung jeweils die zahlengemittelte Funktionalität gemeint.

Mit „Funktionalität F_n “ eines Polyols / einer Polyolmischung ist im Sinne dieser Anmeldung die zahlengemittelte Funktionalität der Polyolmischung aus Polyol 1 ... Polyol i gemeint, berechnet mittels $F_n = \sum x_i F_i$ mit $x_i =$ Molenbruch und F_i Starterfunktionalität des Polyols i.

- 25 Angaben der OH-Zahl für Mischungen beziehen sich auf die zahlenmittlere OH-Zahl, berechnet aus den OH-Zahlen der einzelnen Komponenten (bestimmt gemäß DIN 53240-1:2013-06).

Die zur Herstellung des Semipräpolymers verwendete organische Polyisocyanatkomponente A.1) enthält mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 85 Gew.-% und besonders bevorzugt min-

destens 95 Gew.-% , bezogen auf das Gesamtgewicht von A.1), monomeres MDI. Daneben kann A.1) in geringen Anteilen weitere organische Isocyanate enthalten, z.B. die höherkernigen MDI - Typen („oligomeres MDI“), 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren („TDI“), und / oder weitere organische Polyisocyanate der aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Art. Sind weitere Polyisocyanate anwesend, handelt es sich bei diesen in einer bevorzugten Ausführungsform um aromatische Polyisocyanate, insbesondere um oligomeres MDI und/oder TDI. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die organische Polyisocyanatkomponente A.1) nur monomeres MDI, bzw. enthält höchstens produktionsbedingt technisch unvermeidbare Spuren an weiteren Isocyanaten.

10 Die organische Polyisocyanatkomponente A) kann weiterhin organische Polyisocyanate enthalten, welche erst nach der Präpolymerisierungsreaktion zugesetzt werden. Sind weitere Polyisocyanate anwesend, handelt es sich bei diesen in einer bevorzugten Ausführungsform um aromatische Polyisocyanate. Weitere Polyisocyanate werden aber maximal in einer solchen Menge zugesetzt, dass der Gehalt an freien, nicht mit Polyol reagierten Isocyanaten 25 Gew.-% (bezogen auf die
15 Polyisocyanatkomponente A) nicht überschreitet. Besonders bevorzugt werden keine weiteren Polyisocyanate zugesetzt.

Bei der zur Herstellung des Semipräpolymers verwendeten Polyolkomponente A.2) handelt es sich um ein Polyetherpolyol oder um eine Polyolmischung umfassend mindestens ein Polyetherpolyol. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Polyolmischung nur Polyetherpolyole. Die Polyolkomponente weist eine Funktionalität F_n (bezogen auf die Zerewitinoff-reaktiven Wasserstoffatome in der Polyolkomponente) von > 2 bis < 3 , bevorzugt von 2,2 bis 2,8 und insbesondere bevorzugt von 2,3 bis 2,7 auf, und eine mittlere OH-Zahl von 28 – 350 mg KOH/g, bevorzugt von 56 bis 300 mg KOH/g, und besonders bevorzugt von 100 bis 280 mg KOH/g.

Bei dem Polyetherpolyol oder den Polyetherpolyolen der Komponente A.2) handelt es sich um
25 Polyhydroxypolyether, welche auf an sich bekannte Weise durch Polyaddition von Alkylenoxiden an polyfunktionelle Starterverbindungen in Gegenwart von Katalysatoren hergestellt werden können. Bevorzugt werden die Polyhydroxypolyether aus einer Starterverbindung mit durchschnittlich 2 bis 8 aktiven Wasserstoffatomen und einem oder mehreren Alkylenoxiden hergestellt. Bevorzugte Starterverbindungen sind Moleküle mit zwei bis acht Hydroxylgruppen pro Molekül wie Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Tripropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Triethanolamin, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose. Die Starterverbindungen können allein oder im Gemisch verwendet werden. Die Starterverbindung werden mit einem Alkylenoxid, bevorzugt mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, hergestellt. Bei Verwendung im Gemisch ist es möglich, die Alkylenoxide
30

statistisch und/oder blockweise umzusetzen. Ebenfalls geeignet sind solche höhermolekularen Polyhydroxypolyether, in denen hochmolekulare Polyaddukte bzw. Polykondensate oder Polymerisate in feindisperser, gelöster oder aufgepropfter Form vorliegen. Derartige modifizierte Polyhydroxylverbindungen werden z.B. erhalten, wenn man Polyadditionsreaktionen (z.B. Umsetzungen zwischen Polyisocyanaten und aminofunktionellen Verbindungen) bzw. Polykondensationsreaktionen (z.B. zwischen Formaldehyd und Phenolen und/oder Aminen) in situ in den Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen b) ablaufen lässt (wie beispielsweise in DE-AS 1 168 075 beschrieben). Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyhydroxylverbindungen, wie sie z.B. durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyethern (z.B. gemäß US-PS 3 383 351) erhalten werden, sind für das erfindungsgemäße Verfahren als Polyolkomponente b) geeignet. Vertreter der genannten Komponente b) sind z.B. im Kunststoff-Handbuch, Band VII „Polyurethane“, 3. Auflage, Carl Hanser Verlag, München / Wien, 1993, Seiten 57 - 67 bzw. Seiten 88 - 90 beschrieben.

Daneben kann die Komponente A.2) Anteile an weiteren Polyolen, z.B. Polyesterpolyole, Polyetheresterpolyole, Polycarbonatpolyole und/oder Polyether-Polycarbonatdiole, enthalten. Sind weitere Polyole anwesend, liegt deren Anteil vorzugsweise unter 25 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 10 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A.2).

Die organische Polyisocyanatkomponente A) ist weiterhin dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an freien (d.h. nicht mit Polyol reagierten) Polyisocyanaten > 1 bis < 25 Gew.-%, bevorzugt > 5 bis < 22 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A), beträgt. Hierunter wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Mindestgehalt unmittelbar nach dem Vermischen der einzelnen Komponenten des Reaktionssystems eingehalten werden muss. Der Gehalt an freiem Polyisocyanat in einer Polyisocyanatkomponente A), welche über einen Zeitraum von mehreren Tagen gelagert wird, kann sich gegebenenfalls noch verringern.

Weiterhin ist die organische Polyisocyanatkomponente A) dadurch gekennzeichnet, dass der NCO-Gehalt $> 7,5$ bis ≤ 13 Gew.-%, insbesondere > 8 bis ≤ 13 Gew.-% und besonders bevorzugt > 8 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A), beträgt.

Die Herstellung des Semipräpolymers kann im Prinzip auf jede dem Fachmann bekannte Weise erfolgen. In vorteilhafter Ausgestaltung wird diese durch Umsetzung von zumindest einer isocyanatreaktiven Verbindung mit einem Überschuss der organischen Polyisocyanatverbindung A.1), gegebenenfalls gefolgt von teilweisem Abdestillieren der nicht reagierten Polyisocyanatverbindung A.1) bis zum gewünschten Gehalt an freiem Isocyanat, hergestellt. Die Umsetzung der Komponenten A.1) und A.2) kann in Gegenwart einer die Präpolymerisierung katalysierenden

Katalysatorkomponente („Präpolymerisierungskatalysator“) erfolgen, bevorzugt erfolgt die Umsetzung jedoch nicht in Gegenwart eines Präpolymerisierungskatalysators bzw. es sind höchstens technisch unvermeidbare Spuren eines Präpolymerisierungskatalysators anwesend.

5 Der erfindungsgemäße NCO-Gehalt beeinflusst die Viskosität der organischen Polyisocyanatkomponente A) in vorteilhafter Weise, insbesondere weist die organische Polyisocyanatkomponente A) eine Viskosität von 2000 mPa s bis 30000 mPa*s, bevorzugt 28000 mPa*s, gemessen bei 50 °C nach DIN 53019 (2008) auf, ganz besonders bevorzugt ist 5000 mPa*s bis 25000 mPa*s. Dies ist besonders vorteilhaft, weil solche Polyisocyanatkomponenten A) noch gut weiter verarbeitbar sind.

10 Bei der isocyanatreaktiven Komponente B) handelt es sich um eine solche Komponente, deren isocyanatreaktive funktionelle Gruppen ausschließlich solche mit wenigstens einem Zerewitinoff-reaktiven Wasserstoffatom sind. Bevorzugt enthält B) mindestens ein Polyol oder besteht aus einem oder mehreren Polyolen, wobei das Polyol bzw. die Polyolmischung insbesondere

- 15 • eine (mittlere) OH-Zahl von 100 bis 400 mg KOH/g aufweist, vorzugsweise 150 bis 300 und/ oder
- eine Funktionalität F_n von 1 bis 4 besitzt, bevorzugt 1,5 bis 3,5, besonders bevorzugt 1,8 bis 3,0, aufweist.

Besonders bevorzugte Polyole sind ausgewählt aus Polyetherpolyolen, Polyesterpolyolen und/ oder Polyetheresterpolyolen, insbesondere aus den oben unter der Komponente A.2) beschriebenen
20 Polyhydroxypolyethern, bevorzugt aus einem Ethylenoxideinheiten aufweisenden Polyol, besonders bevorzugt aus einem Polyethylenpolyol. Vorzugsweise enthalten die Polyole auch keine tertiäre Aminogruppe in der Polymerkette gebunden, da solche Polyole katalytisch aktiv wirken.

Bevorzugt sind Ethylenoxid-reiche Polyetherpolyole mit $F_n = 2 - 4$, insbesondere enthaltend > 50 Gew.-% Ethylenoxid (bezogen auf die Massensumme der enthaltenen Alkylenoxide). Als Starter-
25 komponenten kommen insbesondere solche mit einer Funktionalität zwischen 2 und 4 in Betracht, bevorzugt Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Ethylenglykol. Die Starterverbindung werden mit den Alkylenoxiden, bevorzugt mit Ethylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxid umgesetzt. Dies kann in statistischer und/oder blockweiser Weise erfolgen.

Das Verhältnis von organischer Polyisocyanatkomponente A) und isocyanatreaktiver Komponente
30 B) wird im Reaktionssystem so eingestellt, dass ein Überschuss an Isocyanatgruppen resultiert.

Weiterhin enthält das Einkomponenten – Reaktionssystem mindestens einen Schaumstabilisator C). Dabei kann es sich um siliconhaltige Schaumstabilisatoren handeln, wie Siloxan-Oxyalkylen-Mischpolymerisate und andere Organopolysiloxane, ferner Alkoxylierungsprodukte von Fettalkoholen, Oxoalkoholen, Fettaminen, Alkylphenolen, Dialkylphenolen, Alkylkresolen, Alkylresorcin, Naphthol, Alkyl-naphthol, Naphtylamin, Anilin, Alkylanilin, Toluidin, Bisphenol-A, alkyliertem Bisphenol-A, Polyvinylalkohol, sowie weiterhin Alkoxylierungsprodukte von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Alkylphenolen, Formaldehyd und Dialkylphenolen, Formaldehyd und Alkylkresolen, Formaldehyd und Alkylresorcin, Formaldehyd und Anilin, Formaldehyd und Toluidin, Formaldehyd und Naphthol, Formaldehyd und Alkyl-naphthol sowie Formaldehyd und Bisphenol-A. Als Alkoxylierungsreagenzien können beispielsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid eingesetzt werden. Als Schaumstabilisatoren eignen sich insbesondere solche Stabilisatoren, welche ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyether-Polydialkoxysilan-Copolymere, wobei die Alkoxygruppen unabhängig voneinander insbesondere ausgewählt sind aus aliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit einem bis zehn Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aus Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder i-Propyl-Resten.

Der Stabilisator C) kann einen Trübungspunkt von wenigstens 40 °C aufweisen, insbesondere von wenigstens 50 °C, vorzugsweise von wenigstens 60 °C, gemessen in einer 4 Gew.-% wässrigen Lösung des Stabilisators und schrittweise Erhöhung der Temperatur von 20 °C startend mit einer Aufheizrate von 2 °C/min und Ermittlung des Trübungspunktes durch optische Beurteilung des Zeitpunktes der einsetzenden Trübung. Dies ist von Vorteil, weil durch Einsatz solcher Stabilisatoren die Brandschutzeigenschaften der erhaltenen Polyurethan-Hartschäume weiter gesteigert werden kann. Die vorgenannten Werte für den Trübungspunkt können alternativ auch nephelometrisch unter Heranziehung der DIN-EN-ISO 7027 bestimmt werden, ohne an die vorgenannte Verfahrensweise mit kombinierter Temperaturänderung gebunden zu sein. Ganz besonders bevorzugt sind solche Stabilisatoren, welche ein hohes Verhältnis von Ethylenoxid zu Propylenoxid in den Polyetherseitenketten der Silikon-Polyether-Copolymere aufweisen und gleichzeitig einen niedrigen (<5) Dimethylsiloxananteil aufweisen. Beispiele hierfür gibt die Strukturformel in Abbildung 1 wieder.

Die in Tabelle 1 angegebenen Strukturmerkmale beziehen sich auf die in Abbildung 1 gezeigte schematische Strukturformel typischer Silikonstabilisatoren. Solche Silikonstabilisatoren sind beispielsweise von den Firmen Schill+Seilacher GmbH oder Evonik Industries AG erhältlich. Von diesen Stabilisatoren sind solche bevorzugt, deren OH-Zahl im Bereich von 90 – 130 mg KOH/g liegt (z.B. Stabilisatoren 1 und 2).

Tabelle 1

	X/Y Dimethylsiloxan Anteil	n/m EO/PO- Verhältnis	OH-Zahl mg KOH/g
Stabilisator 1	2,73	1,66	100 -130
Stabilisator 2	3,64	1,89	90 - 120
Stabilisator 3	9,44	0,51	
Stabilisator 4	9,4	1,09	
Stabilisator 5	9,89	2,33	

Bei dem erfindungsgemäßen Reaktionssystem kann als Katalysator D) prinzipiell jeder für diesen Zweck dem Fachmann als geeignet bekannter Katalysator verwendet werden, beispielsweise ein

Aminkatalysator. Insbesondere ist Bis-(morpholino)-diethylether als Katalysator D) bevorzugt, da er besonders selektiv die Reaktion des Isocyanats mit Wasser katalysiert.

Das Reaktionssystem enthält weiterhin wenigstens ein physikalisches Treibmittel mit einem Siedepunkt $< 0^{\circ}\text{C}$ und gegebenenfalls Co-Treibmittel E). Als Treibmittel sind Kohlenwasserstoffe bevorzugt, insbesondere die Isomeren des Propan und Butan. Als Co-Treibmittel sind ebenfalls physikalische Treibmittel mit einem Siedepunkt $< 0^{\circ}\text{C}$ bevorzugt, welche zusätzlich noch eine emulgierende oder löslichkeitsvermittelnde Wirkung aufweisen. Bevorzugt wird als Co-Treibmittel Dimethylether eingesetzt.

Das Reaktionssystem kann daneben weitere Hilfs- und Zusatzstoffe E) enthalten, z.B. Flammschutzmittel, Zellregler, Weichmacher und Verdüner, wie z.B. langkettige Chlorparaffine und Paraffine, Pigmente oder Farbstoffe, oberflächenaktive Verbindungen und/oder Stabilisatoren gegen oxidativen, thermischen oder mikrobiellen Abbau bzw. Alterung.

Nähere Angaben über die oben genannten und weitere Ausgangsstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise dem Kunststoffhandbuch, Band VII, Polyurethane, Carl Hanser Verlag München, Wien, 1., 2. und 3. Auflage 1966, 1983 und 1993, zu entnehmen.

Das Reaktionssystem kann ferner eine Säure, bevorzugt mit einem pKs-Wert von wenigstens 0, oder ein Säurederivat wie z.B. ein Säurechlorid, bevorzugt ein Säurechlorid einer aromatischen Carbonsäure, z.B. Phthalsäuredichlorid, enthalten, insbesondere in einer Menge von 10 bis 500 ppm bezogen auf die Menge an organischer Polyisocyanatkomponente A), vorzugsweise von 50 bis 300 ppm. Durch den Zusatz solcher Verbindungen kann eine Reaktion des Präpolymeren mit sich selbst weitestgehend unterdrückt werden, beispielsweise eine Allophanatisierung.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Reaktionssystem keine kurzkettigen Monoole oder Hydroxyketone. Als „kurzkettig“ im Sinne dieser Anmeldung werden insbesondere solche Monoole bzw. Hydroxyketone bezeichnet, welche ein Molekulargewicht von < 200 g/mol aufweisen. Solche Verbindungen können als Zellöffner wirken, was hier nicht erwünscht ist.

Überraschenderweise wurde weiterhin gefunden, dass sich mit den erfindungsgemäßen 1K-Reaktionssystemen Hartschäume mit vorteilhaften Brandeigenschaften, insbesondere eine B2 Klassifizierung nach der Brandschutznorm DIN 4102-1 (1998) ohne (nennenswerten) weiteren Zusatz von Flammschutzmitteln einstellen lassen. Das ist vor allem deswegen überraschend, da dem durchschnittlichen Fachmann bekannt ist, dass normale PUR-Hartschäume auf der Basis von monomerem MDI sehr hohe Zusätze (20 – 50 Gew.-% bezogen auf die Polyolformulierung) an

- Flammschutzmitteln benötigen, um diese Brandanforderungen zu erreichen. Dagegen kommen PUR/PIR-Hartschäume schon mit geringeren Zusätzen wie beispielsweise < 20 Gew.-% bezogen auf die Polyolfomulierung an Flammschutzmittel aufgrund der inhärenten flammwidrigeren Eigenschaften des trimerisierten Polymers aus. Insofern enthält nach einer besonders bevorzugten
- 5 Ausführungsform des erfindungsgemäßen Reaktionssystems dieses weniger als 5 Gew.-% eines Flammschutzmittels, insbesondere eines Flammschutzmittels ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen bestehend aus halogenierten Phosphaten, Arylphosphaten, Alkylphosphaten, Alkyl-Aryl-phosphaten, Phosphonaten sowie Flammschutzmitteln ohne gegenüber Polyisocyanaten und/oder gegenüber Polyolen reaktiven Gruppen. Bevorzugt enthält das Reaktionssystem weniger als 2
- 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%, und besonders bevorzugt kein Flammschutzmittel, insbesondere eines Flammschutzmittels ausgewählt aus dieser Gruppe.

Neben den bereits erwähnten ökologischen Vorteilen kann auch durch den Verzicht auf solche Flammschutzmittel die weichmachende Wirkung dieser Flammschutzmittel im aus dem Reaktionssystem erzeugten Schaum vermieden werden.

- 15 Ein bevorzugtes erfindungsgemäßes Reaktionssystem enthält oder besteht aus den folgenden Komponenten:
- 68 bis 90 Gew.-% organische Polyisocyanatkomponente A),
 - 0,5 bis 5 Gew.-% isocyanatreaktive Komponente B),
 - 0,1 bis 1,0 Gew.-% eines Stabilisators C),
 - 20 0,1 bis 1,0 Gew.-% an Katalysator D) und
 - 10 bis 30 Gew.-% mindestens eines physikalischen Treibmittels mit einem Siedepunkt von weniger als 0 °C sowie gegebenenfalls Co-Treibmittel (Komponente E), und
 - 0 bis 20 Gew.-% Hilfs- und Zusatzstoffe (Komponente F),
- jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionssystems.
- 25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Einkomponenten-Reaktionssystems, umfassend die Schritte
- i) Herstellung einer organischen Polyisocyanatkomponente A) mit einem Gehalt an freien, nicht reagierten Isocyanaten von > 1 bis < 25 Gew.-%, und einem NCO-Gehalt von > 7,5

bis ≤ 13 Gew.-%, insbesondere > 8 bis < 13 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A),

durch Umsetzung von

5 einer organischen Polyisocyanatkomponente A.1), welche zu mindestens 80 Gew.-% aus monomerem MDI besteht, und

einer Polyolkomponente A.2) mit einer Funktionalität F_n (bezogen auf die Zerewitinoff-reaktiven Wasserstoffatome in der Polyolkomponente) von > 2 bis < 3 und einer OH-Zahl von 28 – 300 mg KOH/g

zu einem Semipräpolymer, und

10 (optional) Abmischen des so erhaltenen Semipräpolymers mit weiteren Polyisocyanaten

ii) Umsetzung des in Schritt 1) erhaltenen organische Polyisocyanatkomponente A) mit

einer isocyanatreaktiven Komponente B), deren isocyanatreaktive funktionelle Gruppen ausschließlich solche mit wenigstens einem Zerewitinoff-reaktiven Wasserstoffatom sind,

in Anwesenheit von

15 mindestens einem Schaumstabilisator C),

mindestens einem Katalysator D), der geeignet ist, die Reaktion des Semipräpolymers mit der Luftfeuchtigkeit zu katalysieren,

mindestens einem physikalischen Treibmittel mit einem Siedepunkt von weniger als 0 °C und gegebenenfalls Co-Treibmittel (Komponente E), sowie

20 gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffen (Komponente F).

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Hartschaumstoffs umfassend ein Verfahren zur Herstellung eines Einkomponenten-Reaktionssystems mit den Schritten i) und ii) und dem nachfolgenden Schritt

25 iii) Einwirken von Feuchtigkeit auf das in Schritt 2) hergestellte Einkomponenten-Reaktionssystem.

Die Erfindung betrifft des Weiteren ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan- Hartschaumstoffen, bei dem man die Komponenten A) bis F) eines erfindungsgemäßen Reaktionssystems miteinander vermischt und insbesondere unter Einwirkung von Feuchtigkeit reagieren lässt.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Hartschaumstoff, erhältlich durch
- 5 Vermischen und Umsetzen der Komponenten A) bis E) eines erfindungsgemäßen Reaktionssystems.

Die Erfindung ist auch auf die Verwendung eines erfindungsgemäßen Reaktionssystems als 1-K Montageschaum gerichtet, wobei das Reaktionssystem insbesondere in einen Druckbehälter, wie einen Einwegdruckbehälter, eingefüllt sind.

- 10 Schließlich betrifft die Erfindung auch einen Druckbehälter, insbesondere einen Einwegdruckbehälter, enthaltend ein erfindungsgemäßes Reaktionssystem.

In vorteilhafter Weise ist der Druckbehälter mit einem Dosierpistolen- oder Winkelaufsatz (Winkeladapter und Füllröhrchen) ausgerüstet. Als Druckbehälter eignen sich druckstabile Dosen oder gegebenenfalls auch größere Druckbehälter.

- 15 Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Experimenteller Teil

Die Herstellung der erfindungsgemäßen PUR-Hartschaumstoffe erfolgt nach einem dem Fachmann bekannten Zweistufenverfahren, bei dem die Reaktionskomponenten diskontinuierlich miteinander zur Reaktion gebracht werden und dann in bzw. auf geeignete Formen/Substrate/Hohlräume zur Aushärtung gebracht werden. Beispiele sind in USA-A 2 761 565, in G. Oertel (Hrsg.) „Kunststoff-Handbuch“, Band VII, Carl Hanser Verlag, 3. Auflage, München 1993, S. 284 ff., sowie in K. Uhlig (Hrsg.) „Polyurethan Taschenbuch“, Carl Hanser Verlag, 2. Auflage, Wien 2001, S. 83-102 beschrieben.

10 Messung der Hydroxylzahlen: DIN 53240-1:2013-06

Viskositätsmessungen: DIN 53019 (2008)

Bestimmung des NCO-Gehalts im Polyisocyanat: EN ISO 11909 (2007)

15

Der Gehalt an freiem (nicht mit Polyol reagierten) Isocyanat im Semipräpolymer wurde bestimmt nach einer validierten HPLC-Methode des externen Prüfinstituts Currenta GmbH & Co. OHG

Zahlengemittelte Funktionalität der Polyolmischung F_n : ist die mittlere Funktionalität in der Polyolmischung aus Polyol 1 ... Polyol i, berechnet mittels $F_n = \sum x_i F_i$ mit x_i = Molenbruch und F_i Starterfunktionalität des Polyol i

20

1. Herstellung der Semipräpolymere

25 Einsatzstoffe:

Polyol 1 Glycerin-gestarteter Propylenoxidpolyether, Äquivalentgewicht 243, OH-Zahl 235 mg KOH/g, Viskosität bei 25°C 250 mPas

30

Polyol 2 linearer, Propylenglykol gestarteter Propylenoxidpolyether, Äquivalentgewicht 506, OH-Zahl 112 mg KOH/g, Viskosität bei 25°C 140 mPas

Polyol 3 linearer, Propylenglykol gestarteter PO-Polyether, Äquivalentgewicht 216, OH-Zahl 260 mg KOH/g, Viskosität 70 mPas bei 25°C

Polyol 4 Glycerin-gestarteter Propylenoxidpolyether, Äquivalentgewicht 1001, OH-Zahl 56 mg KOH/g, Viskosität bei 25°C 480 mPas

35

- Isocyanat 1 Desmodur 44M; 4,4'-Diphenylmethadiisocyanat; NCO-Gehalt 33,6 Gew.-%, (Covestro Deutschland AG)
- Isocyanat 2 Desmodur 44V20L; polymeres MDI (Mischung aus monomerem und oligomerem MDI), Viskosität 200mPas bei 25°C, NCO-Gehalt 31,5 Gew.-% (Covestro Deutschland AG), Gehalt an mMDI 43 Gew.-%, zahlenmittlere Isocyanat - Funktionalität 2,8;
- 5

In einem 5l-Dreihalskolben mit Gaseinlass, Rückflusskühler, Rührer und Tropftrichter wird die benötigte Isocyanatmenge vorgelegt (siehe Tabelle 2), mit Stickstoff beaufschlagt und unter Rühren auf eine Temperatur von 80°C aufgeheizt. Unter Einhalten dieser Temperatur wird das bzw. die Polyole (Tabelle 2) zugegeben. Das Gemisch wird über 2 Stunden bei dieser Temperatur zur Vervollständigung des Umsatzes gerührt. Zur Charakterisierung des Produkts werden der NCO-Gehalt und die Viskosität bestimmt. Die Rezepturen sind der folgenden Tabelle 2 zu entnehmen.

10

15

Tabelle 2

Rezeptur		1	2	3*	4*	5*	6*	7*	8*	9*
Isoocyanat 1	Gew.-%	45,0	50,5	54,9	36,0	47,55	48,3	30,6	42,8	37,0
Isoocyanat 2	Gew.-%				20			15,09		
Gehalt an mMDI in der Polyisocyanatkomponen- ten	Gew.-%	100	100	100	79,6	100	100	81,2	100	100
Polyol 1	Gew.-%	22,44	20,18	18,4	17,95		30,9		23,32	25,7
Polyol 2	Gew.-%	32,54	29,32	26,7	26,03	24,81		36,45	33,85	37,3
Polyol 3	Gew.-%					27,64		17,81		
Polyol 4	Gew.-%						20,8			
Summe	Gew.-%	100	100	100	100	100	100	100	100	100
NCO-Gehalt [%]	Gew.-%	8,1	10,4	12,4	12,8	8,1	9,6	8,1	7,5	4,9
Viskosität bei 50°C	mPas	16000	4950	1700	4500	14800	20500	15200	28500	281000
F _n (Polyolmischung)	--	2,5	2,5	2,5	2,5	2,0	3,0	2,0	2,5	2,5
Freies Isoocyanat im Semi- präpolymer	Gew.-%	14,3	21,3	27,3	25,9	13,5	18,3	12,6	n.b.	4,8

*Vergleichsbeispiele

Die Semipräpolymere 1 – 7 werden als Polyisocyanatkomponente A zur Herstellung der Einkomponenten-Reaktionssysteme eingesetzt (es werden keine weiteren Polyisocyanate zugesetzt). Die Semipräpolymere der Vergleichsbeispiele 8 und 9 mit einem NCO-Gehalt $\leq 7,5$ Gew.-% weisen hohe Viskositäten auf, so dass sie sich nicht vorteilhaft zu einem erfindungsgemäßen Reaktionssystem umsetzen lassen.

2. Herstellung der 1K-Formulierungen in Einweg-Druckbehältern

Einsatzstoffe:

10	Polyol 5	Polyethylenglykol, OH-Zahl 190 mg KOH/g, Viskosität bei 25°C: 122 mPas
	DMDEE	2,2-Dimorpholindimethylether (AirProducts)
	iso-Butan	Treibmittel (Merck)
	Dimethylether	Co-Treibmittel (Merck)
	Semipräpolymer	siehe korrespondierende Versuchsnummer in Tabelle 2

15

Zur Herstellung der 1K-Formulierungen in Einweg-Druckbehältern wurden nacheinander die benötigten Mengen des jeweiligen Semipräpolymers (Beispiel 1 – Beispiel 8) in einem Mischbehälter vorgelegt und mit entsprechenden Mengen des Stabilisators, des Aminkatalysators und eines weiteren Polyols vermischt (siehe Tabelle 3). Anschließend wurde die Mischung in einen Einweg-Druckbehälter überführt und dieser dicht verschlossen. Sofern nicht anders angegeben, wurden von den in der Tabelle aufgeführten 1K-Formulierungen je 500ml in Einweg-Druckbehälter mit einem Fassungsvermögen von 1000 ml gefüllt. Über das aufgesetzte Ventil wurden mittels einer entsprechenden Dosiereinheit die benötigten Mengen der Treibgase zugesetzt. Abschließend wurde der Einweg-Druckbehälter bis zur vollständigen Homogenisierung der 1K-Formulierung geschüttelt.

25 Die so hergestellten 1K-Formulierungen sind nachfolgend in den Beispielen der folgenden Tabelle 3 angegeben.

Herstellung von Polyurethan-Freischäumen (PUR-Hartschäume):

Nach der Lagerung des mit der 1K-Formulierung gefüllten Einweg-Druckbehälters erfolgt der Austrag auf eine mit Wasser besprühte Papierlage (PE-beschichtetes Natronkraftpapier, 130 g/m², 30 595 x 160 mm²). Hierzu wird der Druckbehälter über Kopf in einer langsamen, linienziehenden Bewegung ohne Unterbrechung über das Papier geführt. Der Schaum expandiert unter den aktuell vorherrschenden Bedingungen (Raumtemperatur, Normaldruck). Die zur Aushärtung erforderliche Feuchtigkeit wird über das Besprühen des Papiers mit Wasser geliefert. Diese Verfahrensweise

liefert die reproduzierbarsten Ergebnisse, da sie somit unabhängig von den jeweiligen vorherrschenden Luftfeuchtigkeiten ist.

Messung der Klebfreizeit:

- 5 Nach erfolgtem Austrag wird die Klebfreizeit der Schaumoberfläche nach TM 1014:2013 (FEICA) ermittelt.

Bewertung der Zellgröße:

Die Zellgröße wird generell einen Tag nach erfolgtem Austrag am Freischaum subjektiv bewertet.

- 10 Hierzu liegen dem in dieser Methodik erfahrenen Mitarbeiter entsprechende Vergleichsmuster vor, anhand derer die Bewertung gemäß eines Schulnotensystems vorgenommen wird. Daher bedeuten die hierzu angegebenen Zahlen: 1 = sehr gut, 2 = gut, 3 = befriedigend, 4 = ausreichend, 5 = mangelhaft, 6 = ungenügend.

- 15 Herstellung von Prüfkörpern zur Messung der Brandeigenschaften:

Die Brandeigenschaften werden an geschäumten Formteilen hergestellt. Hierzu wird ein in der Länge rechts und links mit Gipskartonplatten (700 x 90 x 12,5 mm³) ausgekleideter, nach oben offener Schacht (700 x 90 x 55 mm³) mit einem einzigen, ununterbrochenen Austrag ausgeschäumt. Die über die Länge von 700 mm oben überstehende Schaumfront wird so abgetrennt, dass die Schaumschicht mit den Gipskartonplatten abschließt. Somit ergeben sich 700 mm lange und 90 mm hohe Sandwichelemente, die über die Dicke verteilt folgenden lagigen Aufbau haben: Gipskarton (12,5 mm), PUR-Schaum (30 mm), Gipskarton (12,5 mm). Diese Elemente werden auf 190 mm abgelängt und einer Brandprüfung unterzogen. Dazu wird ein Kleinbrennertest gemäß DIN 4102-1 (1998) (Kantenbeflammung) durchgeführt.

- 25

Bestimmung der Schwindung / Dimensionsstabilität:

Der Schaum wird aus der Dose in eine Form (600x30x60mm LxHxB) ausgetragen, welche mit Papier ausgekleidet ist. Nach 1 Tag wird der entstandene Schaumstrang aus der Form entnommen. In der Mitte des Stranges (bei 300mm) wird die Dicke mit einem Dickenmesser gemessen. Das

- 30 Verhältnis von Schaumstrangdicke zur Formbreite (30mm) stellt die Dimensionsstabilität (Schwindung/Quellung) dar. Diese Messung wird nach 1 Woche am gleichen Schaumstrang wiederholt.

Alle Ergebnisse zu den gemäß der vorliegenden Anmeldung hergestellten 1-K Reaktionssystemen sowie den hieraus hergestellten Polyurethan (PUR)-Hartschäumen (Freischäumen) und deren Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

1K – Reaktions- system	Nr.	10*	11*	12*	13*	14*	15*	16*
Semipräpolymer aus Beispiel	Nr	1	2	3*	4*	5*	6*	7*
	Gew.-%	73,7	73,3	73,0	73,0	73,7	73,5	73,7
Polyol 5	Gew.-%	0,89	1,13	1,34	1,38	0,87	1,04	0,88
Stabilisator 1	Gew.-%	0,27	0,34	0,40	0,41	0,26	0,31	0,26
DMDEE	Gew.-%	0,36	0,45	0,54	0,55	0,35	0,42	0,35
iso-Butan	Gew.-%	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3
Dimethylether	Gew.-%	9,5	9,5	9,5	9,4	9,5	9,5	9,5
Dose ges.		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Freier Isocyanat- gehalt Semipräpo- lymer		14,3	21,3	27,3	25,9	13,5	18,3	12,6
Eigenschaften der daraus hergestellten Polyurethan-Freischäume								
Klebfreizeit	min.	6	4	4	6	9	5	9
Zellgröße	1-6	2	2	1	2		1-2	2
Schwindung nach 4h		keine	keine	keine	keine	n.d.	leichte	keine
Dimensionsstabi- lität nach 1d	%	-6,7	-3,3	-11,7	-3	n.d.	-25,33	- 3,3
Dimensionsstabi- lität nach 7d	%	-5	-4	-12,3	-4	n.d.	-3,33	- 0,67
Brandeigenschaften Flammhöhe	mm	103/ 127	150	-	203	-	263	290
Brandklasse B2**		Ja	Ja	Nein	Nein	Nein	Nein	nein

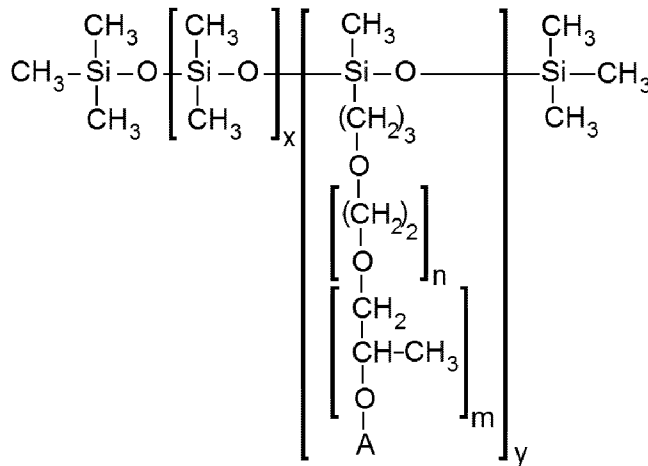
*Vergleichsbeispiele

** gemäß DIN 4102-1(1998)

Patentansprüche:

1. Einkomponenten-Reaktionssystem zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen, umfassend die folgenden Bestandteile:
 - A) eine organische Polyisocyanatkomponente umfassend ein Semipräpolymer,
 - 5 B) eine isocyanatreaktive Komponente, deren isocyanatreaktive funktionelle Gruppen ausschließlich solche mit wenigstens einem Zerewitinoff-reaktiven Wasserstoffatom sind,
 - C) mindestens einen Schaumstabilisator,
 - D) mindestens einen Katalysator, der geeignet ist, die Reaktion des Semipräpolymers mit der Luftfeuchtigkeit zu katalysieren,
 - 10 E) mindestens ein physikalisches Treibmittel mit einem Siedepunkt von weniger als 0 °C und gegebenenfalls Co-Treibmittel, sowie
 - F) gegebenenfalls Hilfs-, Zusatzstoffe undwobei das Semipräpolymer durch Umsetzung von
 - 15 einer organischen Polyisocyanatkomponente A.1), welche zu mindestens 80 Gew.-% aus monomerem Diphenylmethandiisocyanat besteht, und
 - einer Polyolkomponente A.2) mit einer Funktionalität F_n (bezogen auf die Zerewitinoff-reaktiven Wasserstoffatome in der Polyolkomponente) von $> 2,0$ bis $< 3,0$ und einer OH-Zahl von 28 – 350 mg KOH/g gebildet wird, und
 - 20 wobei die organische Polyisocyanatkomponente A) weiterhin dadurch gekennzeichnet ist, dass der Gehalt an freien, nicht mit Polyol reagierten Isocyanaten > 1 bis < 25 Gew.-% beträgt, und
 - der NCO-Gehalt $> 7,5$ bis ≤ 13 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A), beträgt.
- 25 2. Einkomponenten-Reaktionssystem gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolkomponente A.2) eine Funktionalität F_n von 2,2 bis 2,8 aufweist.

3. Einkomponenten- Reaktionssystem gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der NCO-Gehalt > 8 bis ≤ 13 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A), beträgt.
4. Einkomponenten-Reaktionssystem gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die isocyanatreaktive Komponente B) ein Polyetherpolyol mit einer Funktionalität F_n von 2 bis 4 und mit einem Ethylenoxid – Anteil von > 50 Gew.-% (bezogen auf die Massensumme der enthaltenen Alkylenoxide) enthält.
5. Einkomponenten-Reaktionssystem gemäß einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Stabilisatoren solche mit einer Strukturformel



10

mit $x, y =$ ganze Zahl > 0 und $x/y =$ Dimethylsiloxananteil < 5 ,
 $n, m =$ ganze Zahl > 0 und $n/m =$ Ethylenoxid / Propylenoxid – Verhältnis;
 $A =$ Aryl, Alkyl oder H

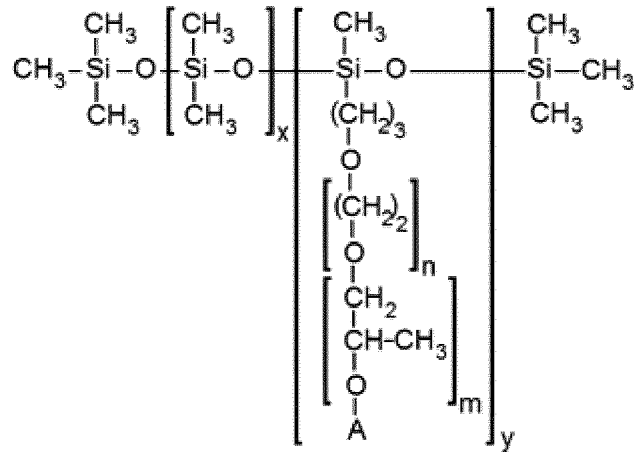
eingesetzt werden.

6. Einkomponenten-Reaktionssystem nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Einkomponenten-Reaktionssystem weniger als 5 Gew.-% eines Flamm-
 schutzmittels ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen bestehend aus halogenierten
 Phosphaten, Arylphosphaten, Alkylphosphaten, Alkyl-Aryl-phosphaten, Phosphonaten sowie
 Flammenschutzmitteln ohne gegenüber Polyisocyanaten und/ oder gegenüber Polyolen reaktiven
 Gruppen enthält.
7. Einkomponenten-Reaktionssystem nach einem der vorstehenden Ansprüche umfassend die
 folgenden Komponenten:

20

- 68 bis 90 Gew.-% organische Polyisocyanatkomponente A),
- 0,5 bis 5 Gew.-% isocyanatreaktive Komponente B),
- 0,1 bis 1,0 Gew.-% eines Stabilisators C),
- 0,1 bis 1,0 Gew.-% an Katalysator D) und
- 5 10 bis 30 Gew.-% mindestens eines physikalischen Treibmittels mit einem Siedepunkt von weniger als 0 °C sowie gegebenenfalls Co-Treibmittel (Komponente E), und
- 0 bis 20 Gew.-% Hilfs- und Zusatzstoffe (Komponente F),
- jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionssystems.
8. Verfahren zur Herstellung eines Einkomponenten-Reaktionssystems, umfassend die Schritte
- 10 i) Herstellung einer organischen Polyisocyanatkomponente A) mit einem Gehalt an freien, nicht reagierten Isocyanaten von > 1 bis < 25 Gew.-%, und einem NCO-Gehalt von > 8 bis 13 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A),
- durch Umsetzung von
- a) einer organischen Polyisocyanatkomponente A.1), welche zu mindestens 80 Gew.-% aus
- 15 monomerem MDI besteht, und
- b) einer Polyolkomponente A.2) mit einer Funktionalität F_n (bezogen auf die Zerewitinoff-reaktiven Wasserstoffatome in der Polyolkomponente) von > 2 bis < 3 und einer OH-Zahl von 28 – 300 mg KOH/g
- zu einem Semipräpolymer, und
- 20 (optional) Abmischen des so erhaltenen Semipräpolymers mit weiteren Polyisocyanaten
- ii) Umsetzung des in Schritt 1) erhaltenen organische Polyisocyanatkomponente A) mit
- B) einer isocyanatreaktiven Komponente, deren isocyanatreaktive funktionelle Gruppen ausschließlich solche mit wenigstens einem Zerewitinoff-reaktiven Wasserstoffatom sind,
- in Anwesenheit von
- 25 C) mindestens einem Schaumstabilisator,

- D) mindestens einem Katalysator, der geeignet ist, die Reaktion des Semipräpolymers mit der Luftfeuchtigkeit zu katalysieren,
- E) mindestens einem physikalischen Treibmittel mit einem Siedepunkt von weniger als 0 °C und gegebenenfalls Co-Treibmittel, sowie
- 5 F) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffen.
9. Verfahren zur Herstellung eines Hartschaumstoffs, erhältlich durch Vermischen und Umsetzen der Komponenten A) - F) eines Einkomponenten-Reaktionssystems nach einem der Ansprüche 1 bis 7 unter Einwirkung von Feuchtigkeit.
10. Verfahren zur Herstellung eines Hartschaumstoffs, umfassend die Schritte
- 10 a) Herstellung eines Einkomponenten-Reaktionssystems nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8 und
- b) Einwirken von Feuchtigkeit auf das in Schritt a) hergestellte Einkomponenten-Reaktionssystem.
11. Hartschaumstoff, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 9 oder 10.
- 15 12. Hartschaumstoff gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass er weniger als 5 Gew.-% eines Flammenschutzmittels ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen bestehend aus halogenierten Phosphaten, Arylphosphaten, Alkylphosphaten, Alkyl-Aryl-phosphaten, Phosphonaten sowie Flammenschutzmitteln ohne gegenüber Polyisocyanaten und/ oder gegenüber Polyolen reaktiven Gruppen enthält, und gleichzeitig eine Brandklassifizierung B2 nach der Brandschutznorm DIN 4102-1(1998) erzielt.
- 20
13. Verwendung eines Einkomponenten-Reaktionssystems nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als 1-K Montageschaum, wobei das Einkomponenten-Reaktionssystem in einen Druckbehälter eingefüllt ist.
14. Druckbehälter, insbesondere ein Einwegdruckbehälter, enthaltend ein Einkomponenten-
25 Reaktionssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
15. Verwendung von Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 11 oder 12 für Anwendungen in der Bauindustrie.



mit $x, y = \text{ganze Zahl} > 0$ und $x/y = \text{Dimethylsiloxananteil} < 5$,
 $n, m = \text{ganze Zahl} > 0$ und $n/m = \text{Ethylenoxid / Propylenoxid - Verhältnis}$;
 $A = \text{Aryl, Alkyl oder H}$

Abbildung 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/063120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08G18/76 C08G18/12 C08G18/48 C08J9/12 C08J9/14
 C08G101/00
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C08G C08J

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/082460 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 11 June 2015 (2015-06-11) cited in the application page 1, lines 4-19 page 3, lines 15-19 page 4, lines 17-23 page 8, lines 9-11 Experimenteller Teil; page 9, line 1 - page 18, line 16 -----	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
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

Date of the actual completion of the international search 29 June 2017	Date of mailing of the international search report 12/07/2017
---	--

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 Lartigue, M
--	---------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/063120

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015082460	A1	11-06-2015	
		CN 105764945 A	13-07-2016
		EP 3077435 A1	12-10-2016
		US 2016304657 A1	20-10-2016
		WO 2015082460 A1	11-06-2015

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2017/063120

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G18/76 C08G18/12 C08G18/48 C08J9/12 C08J9/14
 C08G101/00
ADD.
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08G C08J

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
 EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2015/082460 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 11. Juni 2015 (2015-06-11) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeilen 4-19 Seite 3, Zeilen 15-19 Seite 4, Zeilen 17-23 Seite 8, Zeilen 9-11 Experimenteller Teil; Seite 9, Zeile 1 - Seite 18, Zeile 16 -----	1-15

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
---	--

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 29. Juni 2017	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 12/07/2017
--	---

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 Lartigue, M
--	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/063120

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2015082460	A1	CN 105764945 A	13-07-2016
		EP 3077435 A1	12-10-2016
		US 2016304657 A1	20-10-2016
		WO 2015082460 A1	11-06-2015
