

(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

8. Juni 2017 (08.06.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2017/093058 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08J 9/00 (2006.01) C08J 9/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/078239

(22) Internationales Anmeldedatum:

21. November 2016 (21.11.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

15197177.7 1. Dezember 2015 (01.12.2015) EP

(71) Anmelder: EVONIK DEGUSSA GMBH [DE/DE];
Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder: KLOSTERMANN, Michael; Brandstorstraße
9, 45239 Essen (DE). SCHILLER, Carsten; Kölner
Straße 41, 40885 Ratingen (DE). VENZMER, Joachim;
Leinwebermarkt 4, 45239 Essen (DE). EILBRACHT,
Christian; Mont-Cenis-Straße 543, 44627 Herne (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, 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, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: PRODUCTION OF FINE CELL FOAMS USING A CELL AGING INHIBITOR

(54) Bezeichnung : HERSTELLUNG FEINZELLIGER SCHAUMSTOFFE UNTER VERWENDUNG EINES
ZELLALTERUNGSEHMMERS

(57) Abstract: The invention relates to the use of an Ostwald hydrophobic agent in the production of polymer foams, preferably
polyurethane foam, in particular a hard polyurethane foam, from liquid reaction mixtures for slowing down cell aging, in particular
for slowing down cell aging caused by Ostwald ripening.

(57) Zusammenfassung: Die Verwendung eines Ostwald-Hydrophobes bei der Herstellung von Polymerschäumen, vorzugsweise
Polyurethan-Schaum, insbesondere Polyurethan-Hartschaum, aus flüssigen Reaktionsmischungen, zur Verlangsamung der
Zellalterung, insbesondere zur Verlangsamung der Zellalterung verursacht durch Ostwald-Reifung, wird beschrieben.



WO 2017/093058 A1

Herstellung feinzelliger Schaumstoffe unter Verwendung eines Zellalterungshemmers

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Schaumstoffe, vorzugsweise Polyurethanschaumstoffe.

Schaumstoffe, insbesondere Polymerschäume, sind eine Werkstoffklasse, welche in großem Umfang und in diversen Anwendungen Einsatz findet. Die Morphologie („Zellstruktur“) spielt dabei für die Gebrauchseigenschaften meist eine entscheidende Rolle. Eine gezielte Beeinflussung der Zellstruktur bei der Herstellung der Schaumstoffe ermöglicht die Anpassung der Eigenschaften an die jeweiligen Anforderungen.

Die Ausbildung einer Schaumstruktur erfolgt durch die Bildung eines Gases (z.B. durch Verdampfung eines Treibmittels) in der noch flüssigen Matrix – bei Polymerschäumen meist eine Schmelze eines thermoplastischen Polymers oder eine Reaktionsmischung aus monomeren bzw. oligomeren Rohstoffen, die unter Vernetzung aushärtet – und Austritt des Gases aus der flüssigen Phase unter Ausbildung von Schaumblasen („Zellen“). Dieser Verschäumungsprozess lässt sich grob in drei Schritte umfassend die Nukleierung des Treibmittels zu Zell-Keimen, das Wachstum der Zell-Keime zu tatsächlichen Schaumzellen sowie die Alterung der Schaumzellen unterteilen. Unter Nukleierung versteht man im Allgemeinen das Freisetzen kleinster, feinstverteilter Gasbläschen in die flüssige Matrix. Im Gegensatz hierzu versteht man unter dem Zellwachstum das Anschwellen von bereits vorhandenen Schaumzellen durch eindiffundieren von in der Schaumatrix gelöstem Treibmittel. Zellalterung wiederum beschreibt eine Veränderung der Zellgröße und/oder Zellzahl durch Interaktion zweier oder mehrerer Zellen. Zellalterung kann hierbei zum einen durch direktes Verschmelzen zweier oder mehrerer Zellen erfolgen. Dieses Phänomen wird auch Koaleszenz genannt. Zum anderen kann Zellalterung durch sogenannte Ostwald-Reifung erfolgen. Diese erfolgt nicht durch direktes Verschmelzen zweier oder mehrerer Zellen, sondern geht einher mit einer Zellgasdiffusion von kleinen in Richtung größere Blasen, wodurch kleinere Gasblasen langsam schrumpfen während größere Gasblasen anwachsen. Dieser Prozess läuft gewöhnlich so lange ab, bis die kleineren Gasblasen letztendlich verschwunden sind. Bei der Herstellung von Schaumstoffen stoppt die Zellalterung jedoch durch das Erstarren der ehemals flüssigen Matrix, z.B. durch Abkühlen der Schmelze oder chemische Vernetzung einer Reaktionsmischung.

Die vorgenannten Schritte müssen nicht zwangsweise sequenziell ablaufen, sondern können auch zumindest teilweise zeitgleich stattfinden. So ist vor allem das Wachstum der Schaumzellen oftmals mit einer zeitgleichen Zellalterung verbunden. Eigenschaften des gebildeten Schaums wie z.B. mittlere Zellgröße, Zellgrößenverteilung oder Zelldichte werden maßgeblich durch ein Zusammenspiel der oben genannten Schritte beeinflusst. So wird beispielsweise die Zelldichte des Schaums von der Anzahl der initialen Zell-Keime sowie der Alterung der hieraus gebildeten Schaumzellen bestimmt, während die Größe der Zellen in erster Linie von der Zellwachstumsrate sowie der Zellalterung abhängt.

Ein wichtiges Einsatzgebiet von Schaumstoffen ist deren Verwendung als Isolationsmaterial, insbesondere zur Wärmedämmung. Zur Herstellung möglichst effektiver Isolierschaumstoffe ist es zweckmäßig, Schäume mit relativ niedrigem Raumgewicht von $< 100 \text{ kg/m}^3$ und - als wesentlichem Kriterium - möglichst

vielen kleinen geschlossenen Zellen (hohe Zelldichte) zu erzeugen. Je feinzelliger der Schaumstoff ist, desto niedriger ist seine Wärmeleitfähigkeit, d.h. desto besser ist sein Isolationsvermögen.

Die zu lösende Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt daher in der Bereitstellung besonders feinzelliger Schaumstoffe, vorzugsweise besonders feinzelliger Polyurethan-Schaumstoffe (PUR-Schaumstoffe) mit
5 einer durchschnittlichen Zellgröße bevorzugt unter 0,2 mm, insbesondere feinzelliger Polyurethan-Hartschaumstoffe mit einer durchschnittlichen Zellgröße bevorzugt unter 0,2 mm.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindungen konnte überraschenderweise gefunden werden, dass eine Verlangsamung der Zellalterung, insbesondere eine Verlangsamung der Zellalterung verursacht durch Ostwald-Reifung, die Bereitstellung besonders feinzelliger Schaumstoffe ermöglicht, insbesondere mit
10 Blick auf Polyurethanschäume, bevorzugt Polyurethan-Hartschaumstoffe.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines Ostwald-Hydrophobes bei der Herstellung von Polymerschäumen, vorzugsweise Polyurethan-Schaum, insbesondere Polyurethan-Hartschaum, aus flüssigen Reaktionsmischungen, zur Verlangsamung der Zellalterung, insbesondere zur Verlangsamung der Zellalterung verursacht durch Ostwald-Reifung. Der Begriff des Ostwald-Hydrophobes
15 wird später erläutert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenso ein Verfahren zur Herstellung von Polymerschäumen, insbesondere Polyurethan-Schaum, insbesondere Polyurethan-Hartschaum aus flüssigen Reaktionsmischungen, wobei das Verfahren in Gegenwart eines Zusatzstoffes zur Verlangsamung der Zellalterung, insbesondere Verlangsamung jener Zellalterung, welche nicht durch Koaleszenz, sondern
20 durch Ostwald-Reifung (also Schrumpfen und Verschwinden kleiner Zellen ohne Koaleszenz) verursacht wird, durchgeführt wird.

Der Begriff der „flüssigen“ Reaktionsmischungen umfasst alle Stoffe und Stoffgemische im flüssigen Aggregatzustand, hierzu gehören insbesondere auch Schmelzen und Emulsionen.

Bei Polyurethanschäumen handelt es sich um Schaumstoffe, welche durch Umsetzung von
25 Polyisocyanaten mit ihnen gegenüber reaktiven Verbindungen, bevorzugt mit OH-Gruppen („Polyole“) und/oder NH-Gruppen, in Gegenwart von chemischen (z.B. Wasser, welches mit Isocyanat unter Bildung von Kohlendioxid reagiert) und/oder physikalischen Treibmitteln (z.B. leichtflüchtige Alkane wie n-Pentan oder Cyclopentan oder halogenierte Kohlenwasserstoffe) sowie in der Regel Schaumstabilisatoren, Katalysatoren und ggf. anderen Zusatzmitteln gebildet werden. Polyurethanschäume können entweder
30 elastisch („Weichschäume“) oder auch hart („Hartschäume“) sein. Und werden entsprechend ihrer variablen mechanischen Eigenschaften für eine Vielzahl unterschiedliche Anwendungen eingesetzt. Ein großes Einsatzgebiet, insbesondere von Polyurethan-Hartschäumen, ist die Wärmedämmung. Wie oben dargelegt sind hierfür besonders feinzellige Schäume von Vorteil.

Die vorliegende Erfindung eröffnet insbesondere einen Zugang zu noch feinzelligeren und damit noch
35 besser isolierenden PUR-Hartschäumen. Die resultierenden Polyurethan-Schaumstoffe weisen vorzugsweise eine durchschnittliche Zellgröße bevorzugt unter 0,2 mm auf. Zur Bestimmung der durchschnittlichen Zellgröße wird in einem repräsentativen Schaumstoffbereich in radialer Richtung die auf

einer Länge von 10 mm anfallende Anzahl der Zellen gezählt. Die Messstrecke dividiert durch die Anzahl der Zellen ergibt die durchschnittliche Zellgröße.

Um das Ausmaß an Zellalterung zu quantifizieren, wird im Rahmen dieser Erfindung vorzugsweise die normierte Alterungsrate k_{norm} herangezogen.

- 5 Es entspricht einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren die normierte Alterungsrate k_{norm} , bestimmbar wie nachfolgend beschrieben, $\leq 1,0 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$, bevorzugt $\leq 0,9 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$, besonders bevorzugt $\leq 0,8 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$, beträgt. Eine mögliche Untergrenze liegt bei $k \geq 0$, vorzugsweise $k \geq 0,1 \times 10^{-5}$, insbesondere $\geq 0,1 \times 10^{-4}$. Gleiches gilt für die erfindungsgemäße Verwendung.
- 10 Zur Bestimmung der normierten Alterungsrate k_{norm} wird wie folgt vorgegangen.
- In der noch unveröffentlichten europäischen Patentanmeldung EP15196930.0 wird eine videomikroskopische Methode zur Beobachtung von Zellwachstum und Zellalterung bei Schaumbildungsvorgängen im Detail beschrieben. Auf diese noch unveröffentlichte europäische Patentanmeldung EP15196930.0 wird hiermit vollumfänglich verwiesen und ihr gesamter
- 15 Offenbarungsgehalt wird hiermit in die vorliegende Beschreibung inkludiert. Videomikroskopische Methoden zur Beobachtung von Zellwachstum und Zellalterung bei Schaumbildungsvorgängen, insbesondere die in der noch unveröffentlichten europäischen Patentanmeldung EP15196930.0 genannte, ermöglichen die Bestimmung der normierten Alterungsrate k_{norm} im Sinne der vorliegenden Erfindung. Deren Grundzüge sind nachfolgend zusammengefasst.
- 20 Diese Methode basiert auf der videomikroskopischen Betrachtung von Schaumbildungsprozessen über einen definierten kontinuierlichen Zeitraum, der vorzugsweise möglichst früh beginnen (insbesondere direkt nach dem Austritt der schäumenden Masse aus der Verschäumungsmaschine) und vorzugsweise bis in den zeitlich nicht weiter veränderlichen Bereich (ausgehärteten Schaum) hineinreichen sollte. Hierbei ist es möglich, zeitliche Veränderungen von Zellstrukturen zu beobachten. Da Alterungsphänomene in der
- 25 Regel durch Interaktion zweier oder mehrerer Zellen auftreten, wird die zeitliche Veränderung eines ausreichend großen Zellkollektivs untersucht. Um die zeitlichen Veränderungen in einem Zellkollektiv mit ausreichender Genauigkeit verfolgen zu können, muß die Bildwiederholrate der Videoaufnahme so hoch sein, dass die Veränderungen von Lage und Größe der Zellen von Einzelbild zu Einzelbild klein gegenüber dem Zelldurchmesser ist. Dadurch wird es möglich, Zellen eindeutig zu identifizieren und ihre
- 30 Eigenschaften zu verschiedenen Zeiten des Schaumbildungsprozesses zu bestimmen. Die Zellalterung wird durch Verfolgung der zeitlichen Abnahme der Zellanzahl in einem definierten Zellkollektiv erfasst. Der Begriff Zellkollektiv meint eine Gruppe von mehreren Zellen, die räumlich benachbart sind und videomikroskopisch erfassbar sind. Das Zellkollektiv kann insbesondere eine Zellpopulation innerhalb eines bestimmten räumlichen Bereiches sein. Dieser Bereich kann entweder fix gewählt werden, also
- 35 beispielsweise der komplette Bildausschnitt bzw. ein räumlich fixer Teil davon, oder er kann der räumlichen Bewegung und Expansionen der schäumenden Masse folgen, was im Sinne dieser Erfindung bevorzugt ist. Um eine vorteilhafte Statistik der Beobachtung zu erzielen ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, ein Zellkollektiv mit mindestens 20, bevorzugt mindestens 30, insbesondere bevorzugt mindestens 40 Zellen zu beobachten.

Zur Ermittlung der zeitlichen Abnahme der Zellzahl wird hierfür die videomikroskopische Beobachtung des Schaumbildungsprozesses in regelmäßigen zeitlichen Intervallen in Einzelbilder zerlegt. Anschließend wird in jedem dieser Einzelbilder ein einheitlicher Bereich definiert, in welchem die Zellalterung betrachtet wird.

- 5 Dabei muss der Bereich an die räumliche Bewegung und Expansion des beobachteten Zellkollektivs angepasst werden, was durch ein „schwimmendes Betrachtungsfenster“ erreicht wird. Dazu werden Zellen identifiziert, die als Eckpunkte ein Polygon aufspannen. Alle Zellen innerhalb der Grenzen des Polygons werden zur Auswertung herangezogen. Hierbei ist darauf zu achten, dass diese Eckzellen in allen beobachteten Einzelbildern auftauchen. Das von diesen Zellen aufgespannte Polygon verändert sich somit
- 10 von Bild zu Bild. Es kann vorteilhaft sein, wenn für die Identifikation der „Eck-Zellen“ in den Einzelbildern die zeitlich dazwischen liegenden Video-Sequenzen betrachtet werden. Bei stark expandierenden Schäumen kann es vorteilhaft sein, das schwimmende Auswertefenster in dem Einzelbild am Ende des Auswertezeitraumes festzulegen und dann Einzelbild für Einzelbild rückwärts in der Zeit die Eck-Zellen zu identifizieren. So kann vermieden werden, dass die Grenzen des Fensters aus dem Bildausschnitt
- 15 herauswandern. Die Zellanzahl in der Beobachtungsfläche zu den jeweiligen Zeitpunkten lässt sich nun durch Abzählen der Zellen ermitteln. Um bei unterschiedlichen Schäumen eine Vergleichbarkeit der so ermittelten Zellzahlen zu gewährleisten, werden die Zellzahlen auf die Größe der Beobachtungsfläche des letzten Einzelbildes (repräsentiert den ausgehärteten Schaum) normiert. Eine anschließende Auftragung der normierten Zellanzahl in Abhängigkeit der Zeit ermöglicht quantitative Aussagen über die Zellalterung.
- 20 Parallel zu dieser Betrachtung lässt sich durch qualitative Beurteilung des videomikroskopisch festgehaltenen Schaumbildungsprozesses feststellen, ob Alterungsphänomene auf Koaleszenz (also Verschmelzen zweier oder mehrerer Zellen) oder Ostwald-Reifung (also Schrumpfen kleiner Zellen) beruhen.

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde die in der bereits genannten europäischen Patentanmeldung
- 25 EP15196930.0 beschriebene Videomikroskopie-Methode um eine mathematische Auswertung zur Quantifizierung der Zellalterung ergänzt:

- Erfindungsgemäß bevorzugt ist hierbei die Modellierung der Daten mittels einer e-Funktion der allgemeinen Form $N(t) = (N_0 - N_u)e^{-kt} + N_u$, wobei $N(t)$ die normierte Zellzahl zum Zeitpunkt t , N_0 die normierte initiale Zellzahl zum Zeitpunkt $t = 0$, N_u die normierte Zellzahl im ausgehärteten Schaum für $t \rightarrow \infty$ und k die
- 30 Alterungsrate ist. Erfindungsgemäß bevorzugt werden die normierten Zellzahlen N_t , N_0 und N_u pro Quadratmillimeter ($1/\text{mm}^2$) angegeben, die bevorzugte physikalische Einheit der Alterungsrate k ist 1/Sekunde ($1/\text{s}$).

- Die Wirksamkeit von Maßnahmen zur Unterbindung von Alterungsphänomenen spiegelt sich hierbei zum einen in der Alterungsrate k wieder, welche direkt mit der Geschwindigkeit der Zellalterung verknüpft ist.
- 35 Darüber hinaus bewirkt eine Verlangsamung bzw. Unterdrückung von Alterungsphänomenen einen Anstieg der normierten Zellzahl im ausgehärteten Schaum N_u . Eine quantitative Bewertung der Wirksamkeit von Methoden zur Hinderung von Alterungsphänomenen ist somit über diese beiden Größen möglich. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde hierfür die auf N_u normierte Alterungsrate $k_{\text{norm}} = k / N_u$ als Maß für die Wirksamkeit definiert. Die bevorzugte physikalische Einheit der normierten
- 40 Alterungsrate k_{norm} ist hierbei Quadratmillimeter pro Sekunde (mm^2/s).

Es konnte gefunden werden, dass bei der Herstellung von Polyurethan-Schäumen die Ostwald-Reifung für den Großteil der Zellalterung verantwortlich ist, während Zellkoaleszenz durch die bereits üblicherweise eingesetzten, individuell angepassten Schaumstabilisatoren auf ein kaum ins Gewicht fallendes Maß zurückgedrängt wird.

- 5 Um die erfindungsgemäß bevorzugten Alterungsraten zu erzielen, wird erfindungsgemäß ein Zusatzstoff zur Verlangsamung der Zellalterung, insbesondere zur Verlangsamung jener Zellalterung, welche nicht durch Koaleszenz, sondern durch Ostwald-Reifung verursacht wird, eingesetzt. Für Schäume sind solche Zusatzstoffe oder andere gezielte Maßnahmen zur Reduktion von Ostwald-Reifung bisher nicht beschrieben worden.
- 10 Der erfindungsgemäße Zusatzstoff zur Verlangsamung der Zellalterung, insbesondere Verlangsamung jener Zellalterung, welche nicht durch Koaleszenz, sondern durch Ostwald-Reifung verursacht wird, ermöglicht die Senkung der normierten Alterungsrate k_{norm} .

- In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen, insbesondere Polyurethan-Schaumstoffen (einschließlich
- 15 Polyisocyanurat- und Polyharnstoff-basierten Schäumen, sowie deren Mischformen), dadurch aus, dass der erfindungsgemäße Zusatzstoff in einer Menge von maximal 5 Massen-%, bevorzugt maximal 3 Massen-%, besonders bevorzugt maximal 1,5 Massen-% bezogen auf die Gesamtmasse der Schaumstoff-Rezeptur (inklusive der Treibmittel), eingesetzt wird. Eine mögliche Untergrenze liegt z.B. bei 0,0001 Massen-%, vorzugsweise bei 0,1 Massen-%, insbesondere 0,2 Massen-%. Gleiches gilt für die
- 20 erfindungsgemäße Verwendung. Demnach ist es bevorzugt, wenn die Gesamtmenge an Ostwald-Hydrophob von 0,0001 bis maximal 5 Massen-%, bevorzugt maximal 3 Massen-%, besonders bevorzugt maximal 1,5 Massen-% bezogen auf die Gesamtmasse der Schaumstoff-Rezeptur inklusive der Treibmittel, beträgt.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung zeichnet sich das erfindungsgemäße
- 25 Verfahren dadurch aus, dass die normierte Alterungsrate k_{norm} um mindestens 20 %, bevorzugt um mindestens 30 %, besonders bevorzugt um mindestens 40 %, gemessen gegenüber dem Wert von k_{norm} desselben Herstellverfahrens (analoge Rezeptur, gleiche Verschäumungsbedingungen) ohne Zusatz des erfindungsgemäßen Zusatzstoffes, reduziert wird. Eine mögliche Obergrenze liegt bei 100 %, vorzugsweise 90 %, insbesondere 80 %. Gleiches gilt für die erfindungsgemäße Verwendung.

- 30 Bei dem erfindungsgemäßen Zusatzstoff handelt es sich bevorzugt um eine flüchtige Substanz mit einem Siedepunkt kleiner 150 °C, besonders bevorzugt kleiner 100 °C. Eine mögliche Untergrenze liegt bei vorzugsweise -30°C, insbesondere -20°C. Als erfindungsgemäße Zusatzstoffe sind solche Substanzen bevorzugt, welche schlecht in der flüssigen Schaummatrix löslich sind. Schlecht löslich bedeutet insbesondere, dass solche Substanzen bei der verwendeten Einsatzkonzentration von maximal 5 Massen-
- 35 %, bevorzugt maximal 3 Massen-%, besonders bevorzugt maximal 1,5 Massen-% zu einer mit dem Auge sichtbaren Trübung bzw. Phasenseparation führen. Im Falle von Schaumstoffen, die durch Verschäumung mehr-komponentiger Reaktivsysteme hergestellt werden, gilt dieses Kriterium vorzugsweise unabhängig für alle Einzelkomponenten. Beispielsweise sollte der erfindungsgemäße Zusatzstoff im Falle eines Polyurethan-Systems bevorzugt sowohl im Polyol-Gemisch (A-Komponente) als auch im Isocyanat (B-

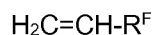
Komponente) schlecht löslich sein. Solche erfindungsgemäßen Zusatzstoffe werden im Sinne dieser Erfindung als sogenannte Ostwald-Hydrophobe bezeichnet.

Für die erfindungsgemäße Verwendung ist es daher bevorzugt, dass das Ostwald-Hydrophob eine Verbindung ist, die unter Normbedingungen einen Siedepunkt kleiner 150 °C aufweist und vorzugsweise
 5 schlecht in der flüssigen Schaummatrix löslich ist, in dem Sinne, dass es bei einer verwendeten Einsatzkonzentration von maximal 5 Massen-%, bevorzugt maximal 3 Massen-%, besonders bevorzugt maximal 1,5 Massen-% zu einer mit dem Auge sichtbaren Trübung und/oder Phasenseparation führt, wobei dieses Kriterium im Falle von Schaumstoffen, die durch Verschäumung mehr-komponentiger Reaktivsysteme hergestellt werden, vorzugsweise unabhängig für alle Einzelkomponenten gilt,
 10 insbesondere ist das Ostwald-Hydrophob im Falle eines Polyurethan-Systems bevorzugt sowohl im Polyol-Gemisch, entspricht A-Komponente, als auch im Isocyanat, entspricht B-Komponente, schlecht löslich.

Beispiele für erfindungsgemäße Zusatzstoffe, also geeignete Ostwald-Hydrophobe, welche zur Verlangsamung der Zellalterung, insbesondere zur Verlangsamung jener Zellalterung, welche nicht durch Koaleszenz, sondern durch Ostwald-Reifung verursacht wird, beitragen und folglich im Rahmen der
 15 vorliegenden Erfindung zu einer Reduzierung der Alterungsrate k_{norm} verwendet werden können, sind fluorierte Kohlenwasserstoffe, Ether und Ketone, bei denen mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 80 %, besonders bevorzugt 100 % der Wasserstoffe durch Fluor-Atome ersetzt sind. Die Verbindungen können gesättigt oder ungesättigt, linear, verzweigt oder cyclisch sein. Gleiches gilt bevorzugt für die erfindungsgemäße Verwendung.

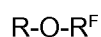
Bevorzugte Substanzen (Ostwald-Hydrophobe) im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind perfluorierte Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt Perfluorpentan C_5F_{12} , Perfluorhexan C_6F_{14} , Perfluorcyclohexan C_6F_{12} , Perfluorheptan C_7F_{16} , Perfluoroctan C_8F_{18} , Olefine mit den Summenformeln C_5F_{10} , C_6F_{12} , C_7F_{14} und/oder C_8F_{16} , ganz besonders bevorzugt das Dimere des 1,1,2,3,3-Hexafluor-1-propen, insbesondere 1,1,1,2,3,4,5,5,5-nonafluor-4-(trifluormethyl)pent-2-en oder 1,1,1,3,4,4,5,5,5-nonafluor-2-(trifluormethyl)pent-2-en und/oder Mischungen davon.
 25

Weitere bevorzugte Substanzen (Ostwald-Hydrophobe) sind Fluorkohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt Olefine mit den Summenformeln $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_6$ (beispielsweise Hexafluorisobutylen), $\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_8$, $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_{10}$, $\text{C}_7\text{H}_2\text{F}_{12}$ und/oder $\text{C}_8\text{H}_2\text{F}_{14}$, sowie Olefine mit der allgemeinen Formel



30 mit R^{F} gleich einem monovalenten, perfluorierten, gesättigten organischen Rest, bevorzugt $-\text{CF}_3$, $-\text{C}_2\text{F}_5$, $-\text{C}_3\text{F}_7$, $-\text{C}_4\text{F}_9$, $-\text{C}_5\text{F}_{11}$, $-\text{C}_6\text{F}_{13}$ und/oder $-\text{C}_7\text{F}_{15}$,

Weitere bevorzugte Substanzen (Ostwald-Hydrophobe) sind Ether mit einem oder zwei perfluorierten Resten, besonders bevorzugt Verbindungen der allgemeinen Formel



35 mit R^{F} wie oben definiert, bevorzugt $-\text{C}_3\text{F}_7$, $-\text{C}_4\text{F}_9$, $-\text{C}_5\text{F}_{11}$, $-\text{C}_6\text{F}_{13}$ oder $-\text{C}_7\text{F}_{15}$,

R gleich einem monovalenten, gesättigten Kohlenwasserstoff-Rest, bevorzugt Methyl- oder Ethyl-Reste,

oder

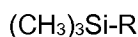


5 mit R^F wie oben definiert, bevorzugt $-CF_3$ oder $-C_2F_5$.

Weitere bevorzugte Substanzen (Ostwald-Hydrophobe) sind Ketone mit zwei perfluorierten Resten, besonders bevorzugt 1,1,1,2,2,4,5,5,5-Nonafluoro-4-(trifluoromethyl)-3-pentanon.

Weitere Beispiele sind Silane und/oder Siloxane, welche Methyl- oder höhere Kohlenwasserstoff-Substituenten, vorzugsweise bis C3, tragen, die gesättigt oder ungesättigt, linear, verzweigt oder cyclisch,
10 sowie nicht, teilweise oder vollständig halogeniert, insbesondere fluoriert, sein können.

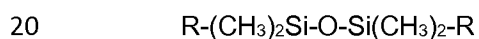
Bevorzugte Substanzen (Ostwald-Hydrophobe) im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Tetramethylsilan und davon abgeleitete Verbindungen der allgemeinen Formel



15 mit R gleich -H, Ethyl-, Vinyl-, Allyl-, Chlormethyl-, Bromomethyl-, Methoxymethyl-, Trifluormethyl- oder Methoxy-.

Weitere bevorzugte Substanzen (Ostwald-Hydrophobe) sind Hexamethyldisilan, Tetraethylsilan, Trifluormethyl-triethylsilan und/oder Trivinylsilan.

Weitere bevorzugte Substanzen (Ostwald-Hydrophobe) sind Hexamethyldisiloxan und davon abgeleitete Verbindungen der allgemeinen Formel



mit R gleich -H, Ethyl-, Vinyl-, Allyl-, Chlormethyl-, Bromomethyl-, Methoxymethyl-, Trifluormethyl- oder Methoxy-.

Weitere bevorzugte Substanzen (Ostwald-Hydrophobe) sind Octamethyltrisiloxan und/oder Heptamethyltrisiloxan $(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)H-O-Si(CH_3)_3$.

25 Die genannten Substanzen (Ostwald-Hydrophobe) zur Verlangsamung von Alterungsphänomenen, insbesondere zur Verlangsamung jener Zellalterung, welche nicht durch Koaleszenz, sondern durch Ostwald-Reifung verursacht wird, können wahlweise einzeln aber auch in Kombination eingesetzt werden. Auch Mischungen dieser Substanzen mit anderen Stoffen, bevorzugt mit Treibmitteln, sind möglich. Bei solchen Mischungen kann es sich um Azeotrope handeln. Bekannt sind beispielsweise azeotrope
30 Mischungen aus Ethern mit einem oder zwei perfluorierten Resten und 1,2-Dichlorethylen.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung feinzelliger Polyurethanschäume mit einer durchschnittlichen Zellgröße bevorzugt unter 0,2 mm, besonders bevorzugt

feinzelliger Polyurethan-Hartschäume mit einer durchschnittlichen Zellgröße bevorzugt unter 0,2 mm. Gleiches gilt für die erfindungsgemäße Verwendung.

Neben dem erfindungsgemäßen Zusatzstoff zur Verlangsamung der Zellalterung, insbesondere zur Verlangsamung jener Zellalterung, welche nicht durch Koaleszenz, sondern durch Ostwald-Reifung verursacht wird, werden dabei bevorzugt die folgenden Rohstoffe verwendet.

1. Polyole.

Polyole zur Herstellung von Schaumstoffen, vorzugsweise PUR-Schaumstoffen sind an sich bekannt. Besonders geeignete Polyole im Sinne dieser Erfindung sind alle organischen Substanzen mit mehreren gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen sowie deren Zubereitungen. Bevorzugte Polyole sind alle zur Herstellung von Polyurethan-Schäumen üblicherweise verwendeten Polyetherpolyole und Polyesterpolyole. Polyetherpolyole werden durch Umsetzung von mehrwertigen Alkoholen oder Aminen mit Alkylenoxiden gewonnen. Polyesterpolyole basieren auf Estern mehrwertiger Carbonsäuren (meist Phthalsäure oder Terephthalsäure) mit mehrwertigen Alkoholen (meist Glycolen). Entsprechend den geforderten Eigenschaften der Schäume werden entsprechende Polyole verwendet, wie beispielsweise beschrieben in: US 2007/0072951 A1, WO 2007/111828 A2, US 2007/0238800, US 6359022 B1 oder WO 96 12759 A2. Ebenso werden bevorzugt verwendbare Pflanzenöl-basierende Polyole in verschiedenen Patentschriften beschrieben, wie beispielsweise in der WO 2006/094227, WO 2004/096882, US 2002/0103091, WO 2006/116456 und EP 1 678 232.

2. Treibmittel.

Treibmittel zur Herstellung von Schaumstoffen, vorzugsweise PUR-Schaumstoffen sind an sich bekannt. Üblicherweise wird ein physikalisches Treibmittel verwendet, d.h. eine leichtflüchtige (Siedetemperatur kleiner 100 °C, vorzugsweise kleiner 70 °C) Flüssigkeit oder ein Gas. Geeignete physikalische Treibmittel im Sinne dieser Erfindung sind Gase, beispielsweise verflüssigtes CO₂, und leichtflüchtige Flüssigkeiten, beispielsweise Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 5 Kohlenstoff-Atomen, bevorzugt cyclo-, iso- und n-Pentan, Fluorkohlenwasserstoffe, bevorzugt HFC 245fa, HFC 134a und HFC 365mfc, HFO-1234zeE, HFO-1234yf, HFO-1336mzzZ und HFO-1336mzzE, Fluorchlorkohlenwasserstoffe, bevorzugt HCFC 141b und HFO-1233zd-E, sauerstoffhaltige Verbindungen wie Methylformiat und Dimethoxymethan, oder Chlorkohlenwasserstoffe, bevorzugt 1,2-Dichlorethan.

Die bevorzugten Einsatzmengen an physikalischem Treibmittel richten sich ganz nach der gewünschten Dichte des herzustellenden Schaumstoffes und liegen typischerweise im Bereich von 1 bis 40 Massenteilen bezogen auf 100 Massenteile Polyol.

Neben physikalischen Treibmitteln können auch chemische Treibmittel enthalten sein, die mit Isocyanaten unter Gasentwicklung reagieren, wie beispielsweise Wasser oder Ameisensäure.

3. Schaumstabilisatoren.

Schaumstabilisatoren zur Herstellung von Schaumstoffen, vorzugsweise PUR-Schaumstoffen sind an sich bekannt. Bevorzugte Schaumstabilisatoren sind oberflächenaktive Substanzen, bevorzugt Silicon-Tenside

(Polyether-Polydimethylsiloxan-Copolymere). Typische Einsatzmengen an Polyethersiloxan-Schaumstabilisatoren liegen bei 0,5 bis 5 Massenteilen pro 100 Massenteile Polyol, bevorzugt bei 1 bis 3 Massenteilen pro 100 Massenteile Polyol. Geeignete Silicon-Tenside werden z. B. in EP 1873209, EP 1544235, DE 10 2004 001 408, EP 0839852, WO 2005/118668, US 20070072951, DE 2533074, EP 1537159 EP 533202, US 3933695, EP 0780414, DE 4239054, DE 4229402 und EP 867464 beschrieben und z. B. unter dem Markennamen Tegostab® von der Evonik Industries vertrieben. Die Herstellung der Siloxane kann wie im Stand der Technik beschrieben erfolgen. Besonders geeignete Beispiele zur Herstellung sind z. B. in US 4,147,847, EP 0493836 und US 4,855,379 beschrieben.

4. Katalysatoren.

- 10 Katalysatoren zur Herstellung von Schaumstoffen, vorzugsweise PUR-Schaumstoffen sind an sich bekannt. Besonders geeignete Katalysatoren im Sinne dieser Erfindung sind vorzugsweise Katalysatoren, die die Gelreaktion (Isocyanat-Polyol), die Treibreaktion (Isocyanat-Wasser) und/oder die Di- bzw. Trimerisierung des Isocyanats katalysieren. Typische Beispiele für geeignete Katalysatoren sind die Amine Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, Tetramethylethylendiamin, Tetramethylhexandiamin, 15 Pentamethyldiethylentriamin, Pentamethyldipropylentriamin, Triethylendiamin, Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethylimidazol, N-Ethylmorpholin, Tris(dimethylaminopropyl)hexahydro-1,3,5-triazin, Dimethylaminoethanol, Dimethylaminoethoxyethanol und Bis(dimethylaminoethyl)ether, Zinnverbindungen wie Dibutylzinndilaurat und Kaliumsalze wie Kaliumacetat und Kalium-2-ethylhexanoat. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise in EP 1985642, EP 1985644, EP 1977825, US 2008/0234402, EP 20 0656382 B1, US 2007/0282026 A1 und den darin zitierten Patentschriften genannt.

Bevorzugte Mengen an Katalysatoren richten sich nach dem Typ des Katalysators und liegen üblicherweise im Bereich von 0,05 bis 5 pphp (= Massenteile bezogen auf 100 Massenteile Polyol) bzw. 0,1 bis 10 pphp für Kaliumsalze.

5. Flammschutzmittel (optional).

- 25 Geeignete Flammschutzmittel im Sinne dieser Erfindung sind bevorzugt flüssige organische Phosphor-Verbindungen, wie halogenfreie organische Phosphate, z.B. Triethylphosphat (TEP), halogenierte Phosphate, z.B. Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat (TCPP) und Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) und organische Phosphonate, z.B. Dimethylmethanphosphonat (DMMP), Dimethylpropanphosphonat (DMPP), oder Feststoffe wie Ammoniumpolyphosphat (APP) und roter Phosphor. Des Weiteren sind als 30 Flammschutzmittel halogenierte Verbindungen, beispielsweise halogenierte Polyole, sowie Feststoffe, wie Blähgraphit und Melamin, geeignet.

6. Weitere optionale Additive.

Darüber hinaus können weitere Komponenten eingesetzt werden wie beispielsweise Vernetzer, Füllstoffe, Farbstoffe, Antioxidantien und Verdicker / Rheologie-Additive.

7. Isocyanate.

Als Isocyanatkomponente sind alle zur Herstellung von Polyurethan-Schäumen, insbesondere Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen, geeigneten Isocyanatverbindungen verwendbar. Vorzugsweise weist die Isocyanat-Komponente ein oder mehrere organische Isocyanate mit zwei oder
5 mehr Isocyanat-Funktionen auf. Geeignete Isocyanate im Sinne dieser Erfindung sind z. B. alle mehrfunktionalen organischen Isocyanate, wie beispielsweise 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Toluoldiisocyanat (TDI), Hexamethylendiisocyanat (HMDI) und Isophorondiisocyanat (IPDI). Besonders geeignet ist das als „polymeres MDI“ („crude MDI“) bekannte Gemisch aus MDI und höher kondensierten
10 Analogenen mit einer mittleren Funktionalität von 2 bis 4. Beispiele für geeignete Isocyanate sind in EP 1 712 578 A1, EP 1 161 474, WO 058383 A1, US 2007/0072951 A1, EP 1 678 232 A2 und der WO 2005/085310 genannt.

Das Verhältnis von Isocyanat zu Polyol, ausgedrückt als Index, liegt vorzugsweise im Bereich von 40 bis 500, bevorzugt 100 bis 350. Der Index beschreibt dabei das Verhältnis von tatsächlich eingesetztem Isocyanat zu berechnetem Isocyanat (für eine stöchiometrische Umsetzung mit Polyol). Ein Index von 100
15 steht für ein molares Verhältnis der reaktiven Gruppen von 1 zu 1.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumen, insbesondere Polyurethanhartschäumen, kann nach den bekannten Methoden durchgeführt werden, beispielsweise im Handmischverfahren oder bevorzugt mit Hilfe von Verschäumungsmaschinen. Wird das Verfahren mittels Verschäumungsmaschinen durchgeführt, können Hochdruck- oder Niederdruckmaschinen verwendet
20 werden. Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Gleiches gilt für die erfindungsgemäße Verwendung.

Eine zusammenfassende Darstellung des Stands der Technik, der verwendbaren Rohstoffe und anwendbaren Verfahren findet sich in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" Vol. A21, VCH, Weinheim, 4. Auflage 1992, S. 665 bis 715.

25 Eine bevorzugte Polyurethan- bzw. Polyisocyanurat-Hartschaumformulierung im Sinne dieser Erfindung wird ein Raumgewicht von bevorzugt 20 bis 150 kg/m³ ergeben und hat vorzugsweise die in Tabelle 1 genannte Zusammensetzung, und insbesondere einen Isocyanat-Index: 40 bis 500.

Tabelle 1: Zusammensetzung einer Polyurethan- bzw. Polyisocyanurat-Hartschaumformulierung

Komponente	Gewichtsteile
Polyol	100
Treibmittel	1 bis 40
Wasser	0,1 bis 30
Schaumstabilisator	0,5 bis 5
Amin-Katalysator	0,05 bis 5
Kalium-Trimerisierungskatalysator	0 bis 10
Ostwald-Hydrophob	0,1 bis 10
Flammschutzmittel	0 bis 50
Isocyanat-Index: 40 bis 500	

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Polymerschaum, bevorzugt mit einer durchschnittlichen Zellgröße unter 0,2 mm, vorzugsweise Polyurethan -Schaum, insbesondere Polyurethan-Hartschaum, hergestellt nach einem Verfahren wie zuvor beschrieben oder einer Verwendung wie zuvor beschrieben.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Polymerschaums, erhältlich wie zuvor beschrieben, zur Wärmedämmung, insbesondere bei Kühlgeräten und Bauanwendungen.

Beispiele

In den nachfolgend aufgeführten Beispielen wird die vorliegende Erfindung beispielhaft beschrieben.

Vergleichsbeispiel 1: Herstellung eines PU-Hartschaums ohne Maßnahmen zur Vermeidung von Alterungsprozessen, welche nicht durch Koaleszenz, sondern durch Ostwald-Reifung verursacht werden

Zur Beobachtung der Schaumbildung eines PU-Hartschaums wurde ein Digitalmikroskop der Firma Keyence, Modell VHX 2000, ausgerüstet mit einem VH-Z20R/W-Zoom-Objektiv verwendet. Für den Versuch wurde die in der bereits genannten europäischen Patentanmeldung EP15196930.0 beschriebene Durchlicht-Methode gewählt. Hierfür wurde das Objektiv mit Blickrichtung nach oben in die Mikroskop-

Einheit eingespannt und unterhalb einer auf einen Stativring aufliegenden Petri-Schale platziert. Als Belichtungsquelle diente ein Lichtleiter, welcher an das Lampenhaus der Mikroskopsteuereinheit angeschlossen wurde. Zum Schutz wurde hierbei das offene Ende des Lichtleiters mit einem Einweg-Schraubdeckelglas mit flachem Boden, ausgerüstet mit Deckel, in welchen eine passende Durchführung eingelassen ist und durch welche der Lichtleiter geführt wird, ummantelt. Die so konstruierte

Belichtungsquelle wurde in einem Abstand von ca. 5 mm über dem Boden der Petri-Schale platziert, wobei die Beleuchtungsrichtung von oben nach unten zeigte. Hierbei wurde darauf geachtet, dass der Beleuchtungskegel möglichst genau im Betrachtungskegel des Objektivs lag. Für die Beobachtung des Schaumbildungsvorgangs wurde eine 100-fache Vergrößerung gewählt. Der Fokus des Objektivs wurde so eingestellt, dass er am Boden der Petrischale lag.

Beim verwendeten PU-Schaumsystem handelte es sich um ein einen Cyclopentan-getriebenen PU-Hartschaum, welcher durch Reaktion von 100 Gewichtsteilen eines Polyolgemisches, enthaltend ein aliphatisches Polyetherpolyol (Glycerin/Sorbit-gestartet) mit einer OH-Zahl von 470 mg KOH / g und ein autokatalytisches Polyetherpolyol (o-TDA-gestartet) mit einer OH-Zahl von 460 mg KOH / g im Massenverhältnis 3:2, mit 135 Gewichtsteilen handelsüblichem polymerem Diphenylmethandiisocyanat (pMDI mit einer Viskosität von 200 mPas) hergestellt wurde. Das Polyolgemisch enthielt hierbei – bezogen auf 100 Gewichtsteile des Basispolyols – zusätzlich 2,6 Gewichtsteile Wasser, 1,5 Gewichtsteile des Katalysators Dimethylcyclohexylamin, 1,0 Gewichtsteile des Katalysators Pentamethyldiethylentriamin, 0,5 Gewichtsteile des Katalysators Tris(dimethylaminopropyl)hexahydro-1,3,5-triazin, 2,0 Gewichtsteile des Polyethersiloxan-basierten Schaumstabilisators Tegostab B 8491 der Firma Evonik Industries AG sowie 15,0 Gewichtsteile Cyclopentan. Die Vermischung der Reaktionskomponenten erfolgte im Mischkopf einer Hochdruck-Schäum-Maschine der Firma Krauss-Maffei (RIM-Star MiniDos mit MK12/18ULP-2KVV-G-80-I Mischkopf) bei 150 bar. Direkt nach Austritt aus dem Mischkopf wurden ca. 5 g der Reaktionsmischung in die Petri-Schale des Mikroskopie-Aufbaus gefüllt und für 3 Minuten bei 100-facher Vergrößerung videomikroskopisch nachverfolgt. Bereits bei der qualitativen Betrachtung der Aufnahmen war eine ausgeprägte Alterung durch Ostwald-Reifung, also dem langsamen Verschwinden kleiner Schaumblasen ohne Koaleszenz, zu beobachten. Alterungsphänomene durch Koaleszenz konnten hingegen kaum erkannt werden.

Zur weiteren Betrachtung von Ostwald-Reifung im Verlauf des Schäumprozesses wurde in einem nächsten Schritt das aufgenommene Video im Beobachtungszeitraum von 10 – 110 sec. in gleichmäßigen

Zeitintervallen in 19 Einzelbilder zerlegt. In einem nächsten Schritt wurden ausgehend vom letzten Einzelbild nach 110 sec. vier Zellen identifiziert, welche sich möglichst in den vier Ecken des Bildes befanden und während der Verschäumung nicht alterten und somit auf allen Einzelbildern sichtbar waren. Um diese Zellen wurde anschließend in allen Einzelbildern ein Rechteck gespannt, welches das Beobachtungsfenster zum jeweiligen Zeitpunkt darstellt. Durch dieses Vorgehen wurde sichergestellt, dass das Beobachtungsfenster mit etwa der gleichen Rate wächst, wie auch der zu untersuchende PU-Schaum, wodurch Ostwald-Reifung entkoppelt vom Wachstum des Schaums untersucht werden konnte. In einem nächsten Schritt wurden zu jedem Zeitpunkt die Schaumzellen im Beobachtungsfenster gezählt, auf die Größe des Beobachtungsfensters im letzten Einzelbild normiert und anschließend semi-logarithmisch als Funktion der Zeit aufgetragen. Abbildung 1 zeigt das erhaltene Resultat. Wie zu erkennen ist, nimmt die Blasenanzahl mit zunehmende Reaktionszeit stetig ab. Zur mathematischen Modellierung wurden die Daten mit einer e-Funktion der Form $N(t) = (N_0 - N_u)e^{-kt} + N_u$ angepasst. Hieraus resultierte eine normierte initiale Blasenanzahl von $N_0 = 1626,7 \text{ mm}^{-2}$, eine Alterungsrate von $k = 0,120 \text{ s}^{-1}$ sowie eine normierte Blasenanzahl des ausgehärteten Schaums von $N_u = 103,2 \text{ mm}^{-2}$. Aus diesen Werten lässt sich eine normierte Alterungsrate von $k_{\text{norm}} = 1,16 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ ermitteln.

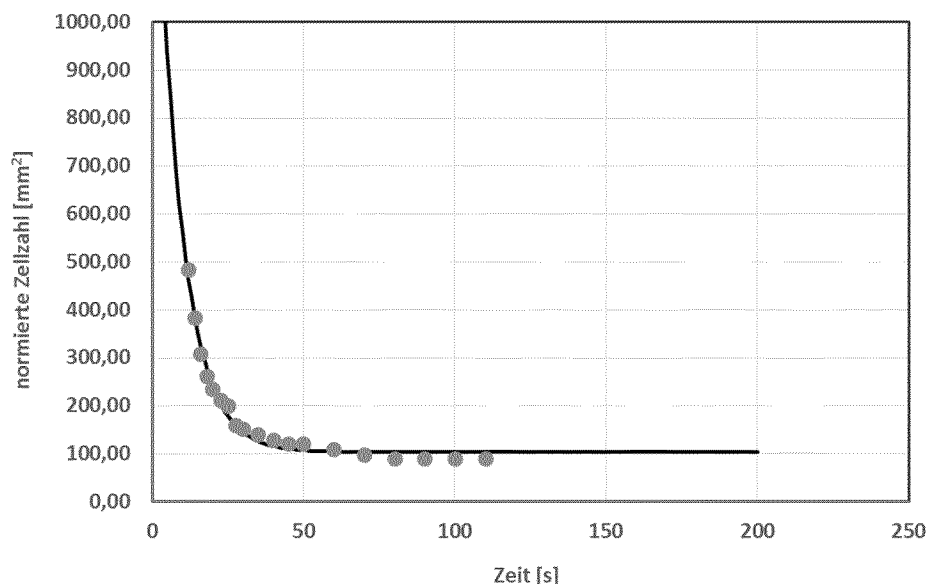


Abbildung 1: Zeitlicher Verlauf der normierten Blasendichte bei der Bildung eines Standard PU-Hartschaumsystems.

Erfindungsgemäßes Beispiel 2: Herstellung eines PU-Hartschaums enthaltend Ostwald-Hydrophob

Für diese Versuche wurde das in Vergleichsbeispiel 1 beschriebene Reaktionssystem verwendet, welchem 2 Gewichtsteile Perfluorisohehexen beigemischt wurden. Das Perfluorisohehexen wurde hierfür zunächst mit Cyclopentan vermischt, anschließend wurde dieses Gemisch wie in Beispiel 1 beschrieben der Polyolphase des Reaktionssystems beigemischt. Die Verschäumung und videomikroskopische Beobachtung des Systems erfolgte ebenfalls analog zu Beispiel 1. Bereits aus der qualitativen Betrachtung

der Aufnahmen war eine deutliche Verlangsamung von Alterungsprozessen verglichen zum Perfluorohexen-freien PU-System zu erkennen. Aus den videomikroskopischen Aufnahmen wurde anschließend wie in Beispiel 1 beschrieben der zeitliche Verlauf der normierten Zellanzahl $N(t)$ ermittelt. Abbildung 2 zeigt das erhaltene Resultat. Durch mathematische Modellierung der Daten mittels des allgemeinen Ausdrucks $N(t) = (N_0 - N_u)e^{-kt} + N_u$ konnte eine normierte initiale Blasenanzahl von $N_0 = 1473,4 \text{ mm}^{-2}$, eine Alterungsrate von $k = 0,162 \text{ s}^{-1}$ sowie eine normierte Blasenanzahl des ausgehärteten Schaums von $N_u = 295,4 \text{ mm}^{-2}$ ermittelt werden. Hieraus ergibt sich eine normierte Alterungsrate von $k_{\text{norm}} = 5,48 \times 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$. Vergleichen mit dem Perfluorohexen-freien PU-System aus Beispiel 1 ist somit eine deutliche Abnahme der normierten Alterungsrate k_{norm} zu erkennen, was auf eine verlangsamte Zellalterung zurückzuführen ist. Eine mikroskopische Betrachtung des fertigen Schaums ergab zudem, dass durch die verminderte Zellalterungsrate die durchschnittliche Größe der Schaumzellen signifikant abnahm. Sie lag unter $0,2 \text{ mm}$.

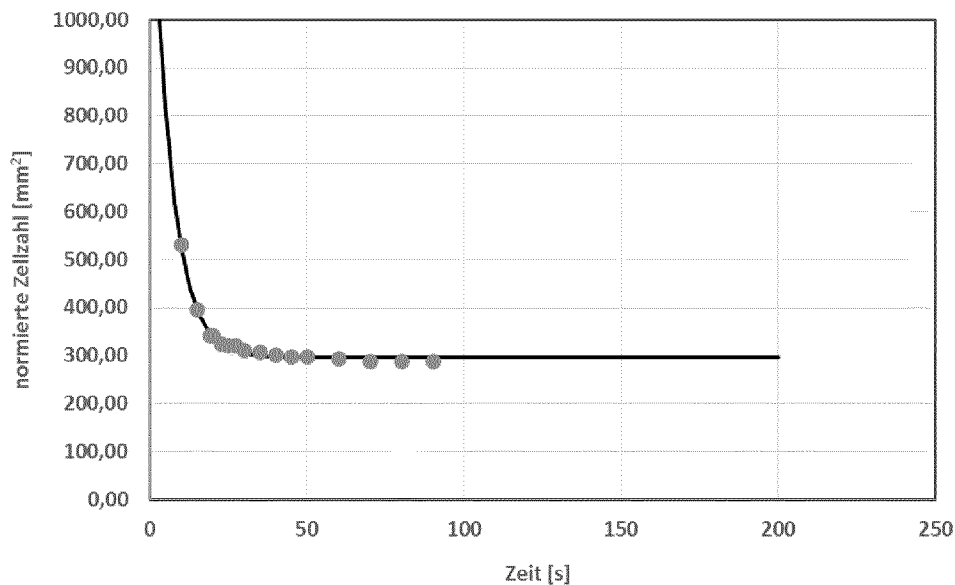
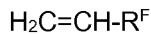


Abbildung 2: Zeitlicher Verlauf der normierten Blasendichte bei der Bildung eines PU-Hartschaumsystems enthaltend einen schlecht-löslichen Treibmittelzusatz.

Patentansprüche

1. Verwendung eines Ostwald-Hydrophobes bei der Herstellung von Polymerschäumen, vorzugsweise Polyurethan-Schaum, insbesondere Polyurethan-Hartschaum, aus flüssigen Reaktionsmischungen, zur Verlangsamung der Zellalterung, insbesondere zur Verlangsamung der Zellalterung verursacht durch Ostwald-Reifung.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die normierte Alterungsrate k_{norm} , bestimmbar wie hierin beschrieben, $\leq 1,0 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$, bevorzugt $\leq 0,9 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$, besonders bevorzugt $\leq 0,8 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$, beträgt.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge an Ostwald-Hydrophob von 0,0001 bis maximal 5 Massen-%, bevorzugt maximal 3 Massen-%, besonders bevorzugt maximal 1.5 Massen-% bezogen auf die Gesamtmasse der Schaumstoff-Rezeptur inklusive der Treibmittel, beträgt.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die normierte Alterungsrate k_{norm} , bestimmbar wie hierin beschrieben, um mindestens 20 %, bevorzugt um mindestens 30 %, besonders bevorzugt um mindestens 50 %, gemessen gegenüber dem Wert von k_{norm} ohne Zusatz der Zusatzstoffe zur Verlangsamung der Zellalterung, reduziert wird.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Ostwald-Hydrophob unter Normbedingungen einen Siedepunkt kleiner 150°C aufweist und vorzugsweise schlecht in der flüssigen Schaummatrix löslich ist, in dem Sinne, dass es bei einer verwendeten Einsatzkonzentration von maximal 5 Massen-%, bevorzugt maximal 3 Massen-%, besonders bevorzugt maximal 1,5 Massen-% zu einer mit dem Auge sichtbaren Trübung und/oder Phasenseparation führt, wobei dieses Kriterium im Falle von Schaumstoffen, die durch Verschäumung mehr-komponentiger Reaktivsysteme hergestellt werden, vorzugsweise unabhängig für alle Einzelkomponenten gilt, insbesondere ist das Ostwald-Hydrophob im Falle eines Polyurethan-Systems bevorzugt sowohl im Polyol-Gemisch, entspricht A-Komponente, als auch im Isocyanat, entspricht B-Komponente, schlecht löslich.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Ostwald-Hydrophob ausgewählt ist fluorierten Kohlenwasserstoffen, Ethern und/oder Ketonen, bei denen mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 80 %, besonders bevorzugt 100 % der Wasserstoffe durch Fluor-Atome ersetzt sind, wobei diese Verbindungen gesättigt oder ungesättigt sowie linear, verzweigt oder cyclisch sein können.
7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Ostwald-Hydrophob ausgewählt ist aus perfluorierten Kohlenwasserstoffen, besonders bevorzugt Perfluorpentan C_5F_{12} , Perfluorhexan C_6F_{14} , Perfluorcyclohexan C_6F_{12} , Perfluorheptan C_7F_{16} , Perfluoroctan C_8F_{18} , Olefine mit den Summenformeln C_5F_{10} , C_6F_{12} , C_7F_{14} und/oder C_8F_{16} , ganz besonders bevorzugt das Dimere des 1,1,2,3,3,3-Hexafluor-1-propen, insbesondere 1,1,1,2,3,4,5,5,5-nonafluor-4-(trifluormethyl)pent-2-en oder 1,1,1,3,4,4,5,5,5-nonafluor-2-(trifluormethyl)pent-2-en und/oder Mischungen davon.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Ostwald-Hydrophob ausgewählt ist aus Fluorkohlenwasserstoffen mit Olefinfunktion, vorzugsweise $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_6$,

Hexafluorisobutylen, $C_5H_2F_8$, $C_6H_2F_{10}$, $C_7H_2F_{12}$ und/oder $C_8H_2F_{14}$, sowie Olefine mit der allgemeinen Formel



mit R^F gleich einem monovalenten, perfluorierten, gesättigten organischen Rest.

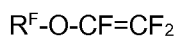
- 5 9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Ostwald-Hydrophob ausgewählt ist aus Ethern mit einem oder zwei perfluorierten Resten, besonders bevorzugt Verbindungen der allgemeinen Formel



- 10 mit R^F gleich einem monovalenten, perfluorierten, gesättigten organischen Rest, bevorzugt - C_3F_7 , - C_4F_9 , - C_5F_{11} , - C_6F_{13} und/oder - C_7F_{15} ,

R gleich einem monovalenten, gesättigten Kohlenwasserstoff-Rest, bevorzugt Methyl- oder Ethyl-Rest,

oder



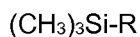
- 15 mit R^F gleich einem monovalenten, perfluorierten, gesättigten organischen Rest, bevorzugt - CF_3 und/oder - C_2F_5 .

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Ostwald-Hydrophob ausgewählt ist aus Ketonen mit zwei perfluorierten Resten, besonders bevorzugt 1,1,1,2,2,4,5,5,5-Nonafluoro-4-(trifluoromethyl)-3-pentanon.

- 20 11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Ostwald-Hydrophob ausgewählt ist aus Silanen und/oder Siloxanen, welche Methyl- oder höhere Kohlenwasserstoff-Substituenten tragen, die gesättigt oder ungesättigt, linear, verzweigt oder cyclisch, sowie nicht, teilweise oder vollständig halogeniert, insbesondere fluoriert, sein können,

wobei die folgenden bevorzugt sind:

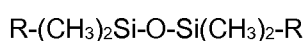
- 25 i) Tetramethylsilan und davon abgeleitete Verbindungen der allgemeinen Formel



mit R gleich -H, Ethyl-, Vinyl-, Allyl-, Chlormethyl-, Bromomethyl-, Methoxymethyl-, Trifluormethyl- oder Methoxy-.

ii) Hexamethyldisilan, Tetraethylsilan, Trifluormethyl-triethylsilan und/oder Trivinylsilan.

- 30 iii) Hexamethyldisiloxan und davon abgeleitete Verbindungen der allgemeinen Formel



mit R gleich -H, Ethyl-, Vinyl-, Allyl-, Chlormethyl-, Bromomethyl-, Methoxymethyl-, Trifluormethyl- oder Methoxy-.

iv) Octamethyltrisiloxan und/oder Heptamethyltrisiloxan $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)\text{H-O-Si}(\text{CH}_3)_3$.

- 5 12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Schaum ein Polyurethan-Schaum, insbesondere Polyurethan -Hartschaum ist und durch Umsetzung einer oder mehrerer Polyolkomponenten mit einer oder mehrerer Isocyanatkomponenten resultiert, vorzugsweise in Gegenwart von wenigstens einem Urethan- und/oder Isocyanurat-Katalysator sowie wenigstens einem Treibmittel.
- 10 13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Bereitstellung besonders feinzelliger Schaumstoffe, bevorzugt mit einer durchschnittlichen Zellgröße unter 0,2 mm, insbesondere feinzelliger Polyurethan-Hartschaumstoffe mit einer durchschnittlichen Zellgröße bevorzugt unter 0,2 mm.
- 15 14. Polymerschaum, bevorzugt mit einer durchschnittlichen Zellgröße unter 0,2 mm, vorzugsweise Polyurethan-Schaum, insbesondere Polyurethan-Hartschaum, hergestellt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13.
15. Verwendung des Polymerschaums nach Anspruch 13 zur Wärmedämmung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/078239

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J9/00 C08J9/14
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)
C08J 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 practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 551 636 A1 (BASF AG [DE]) 21 July 1993 (1993-07-21) column 3, line 16 - column 5, line 27 column 5, line 30 - column 6, line 19 column 18, line 49 - line 58 examples	1-6,8, 12-15
X	EP 1 553 129 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD [KR]) 13 July 2005 (2005-07-13) paragraph [0014] - paragraph [0024] examples 1 - 4	1-6,8, 12-15



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

6 January 2017

Date of mailing of the international search report

14/03/2017

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

Lichau, Holger

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2016/078239

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheets

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-14, 12-15(completely); 5, 6, 8(partially)

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-4, 12-15 (in full); 5, 6, 8 (in part)

Use of an Ostwald hydrophobic agent in the production of polymer foams from liquid reaction mixtures for slowing down cell ageing, characterized by a normalized ageing rate of at most 1.0×10^{-3} mm²/s and/or by a reduction of the normalized ageing rate known by a minimum of 20 percent, which is caused by the Ostwald hydrophobic agent, and/or by an average cell size of the polymer foam of less than 0.2 mm, and corresponding polymer foam and use thereof for thermal insulation.

2. Claim 5 (in part)

Use of an Ostwald hydrophobic agent in the production of polymer foams from liquid reaction mixtures for slowing down cell ageing, the Ostwald hydrophobic agent having a boiling point of less than 150 °C under standard conditions, characterized in that the Ostwald hydrophobic agent is hardly soluble in the liquid foam matrix, in the sense that the Ostwald hydrophobic agent, when in a concentration of use of at most 5 mass%, leads to a turbidity visible with the human eye and/or to a phase separation.

3. Claims 7, 9, 10 (in full); 6, 8 (in part)

Use of an Ostwald hydrophobic agent in the production of polymer foams from liquid reaction mixtures for slowing down cell ageing, characterized in that the Ostwald hydrophobic agent is selected from fluorinated, saturated or unsaturated, linear hydrocarbons, in which at least 80 % of the hydrogen atoms are substituted by fluorine atoms, or from fluorinated, saturated or unsaturated, branched or cyclic hydrocarbons, in which at least 50 % of the hydrogen atoms are substituted by fluorine atoms, or from fluorinated, saturated or unsaturated, linear or branched or cyclic ethers or ketones, in which at least 50 % of the hydrogen atoms are substituted by fluorine atoms.

4. Claim 11

Use of an Ostwald hydrophobic agent in the production of polymer foams from liquid reaction mixtures for slowing down cell ageing, characterized in that the Ostwald hydrophobic agent is selected from silanes and/or siloxanes which carry methyl substituents or higher hydrocarbon substituents.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/078239

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0551636	A1	21-07-1993	CA	2086997 A1		12-07-1993
			DE	4200558 A1		15-07-1993
			EP	0551636 A1		21-07-1993
			JP	H05247251 A		24-09-1993
			US	5290823 A		01-03-1994

EP 1553129	A1	13-07-2005	CN	1637033 A		13-07-2005
			DE	602004007752 T2		30-04-2008
			EP	1553129 A1		13-07-2005
			JP	2005194531 A		21-07-2005
			MX	PA05000400 A		26-10-2005
			US	2005154072 A1		14-07-2005

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08J9/00 C08J9/14
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08J 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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 551 636 A1 (BASF AG [DE]) 21. Juli 1993 (1993-07-21) Spalte 3, Zeile 16 - Spalte 5, Zeile 27 Spalte 5, Zeile 30 - Spalte 6, Zeile 19 Spalte 18, Zeile 49 - Zeile 58 Beispiele	1-6,8, 12-15
X	EP 1 553 129 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD [KR]) 13. Juli 2005 (2005-07-13) Absatz [0014] - Absatz [0024] Beispiele 1 - 4	1-6,8, 12-15



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

6. Januar 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/03/2017

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

Lichau, Holger

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:
1-4, 12-15(vollständig); 5, 6, 8(teilweise)

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-4, 12-15(vollständig); 5, 6, 8(teilweise)

Verwendung eines Ostwald-Hydrophobes bei der Herstellung von Polymerschäumen aus flüssigen Reaktionsmischungen zur Verlangsamung der Zellalterung, gekennzeichnet durch eine normierte Alterungsrate k_{norm} von maximal $1,0 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ und/oder durch eine durch das Ostwald-Hydrophob bewirkte Verringerung der normierten Alterungsrate k_{norm} um minimal 20 % und/oder durch eine durchschnittliche Zellgröße des Polymerschums von unter 0,2 mm, sowie ein entsprechender Polymerschäum und dessen Verwendung zur Wärmedämmung.

2. Anspruch: 5(teilweise)

Verwendung eines Ostwald-Hydrophobes bei der Herstellung von Polymerschäumen aus flüssigen Reaktionsmischungen zur Verlangsamung der Zellalterung, mit einem Siedepunkt des Ostwald-Hydrophobes kleiner 150°C unter Normbedingungen, dadurch gekennzeichnet, dass das Ostwald-Hydrophob schlecht in der flüssigen Schaummatrix löslich ist, in dem Sinne, dass das Ostwald-Hydrophob bei einer verwendeten Einsatzkonzentration von maximal 5 Massen-% zu einer mit dem Auge sichtbaren Trübung und/oder Phasenseparation führt.

3. Ansprüche: 7, 9, 10(vollständig); 6, 8(teilweise)

Verwendung eines Ostwald-Hydrophobes bei der Herstellung von Polymerschäumen aus flüssigen Reaktionsmischungen zur Verlangsamung der Zellalterung, dadurch gekennzeichnet, dass das Ostwald-Hydrophob ausgewählt ist aus fluorierten, gesättigten oder ungesättigten, linearen Kohlenwasserstoffen, bei denen mindestens 80 % der Wasserstoff-Atome durch Fluor-Atome ersetzt sind, oder aus fluorierten, gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder cyclischen Kohlenwasserstoffen, bei denen mindestens 50 % der Wasserstoff-Atome durch Fluor-Atome ersetzt sind, oder aus fluorierten, gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten oder cyclischen Ethern oder Ketonen, bei denen mindestens 50 % der Wasserstoff-Atome durch Fluor-Atome ersetzt sind.

4. Anspruch: 11

Verwendung eines Ostwald-Hydrophobes bei der Herstellung von Polymerschäumen aus flüssigen Reaktionsmischungen zur Verlangsamung der Zellalterung, dadurch gekennzeichnet, dass das Ostwald-Hydrophob ausgewählt ist aus Silanen und/oder Siloxanen, welche Methyl- oder höhere

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Kohlenwasserstoff-Substituenten tragen.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/078239

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0551636	A1	21-07-1993	CA 2086997 A1 12-07-1993
		DE 4200558 A1 15-07-1993	
		EP 0551636 A1 21-07-1993	
		JP H05247251 A 24-09-1993	
		US 5290823 A 01-03-1994	

EP 1553129	A1	13-07-2005	CN 1637033 A 13-07-2005
		DE 602004007752 T2 30-04-2008	
		EP 1553129 A1 13-07-2005	
		JP 2005194531 A 21-07-2005	
		MX PA05000400 A 26-10-2005	
		US 2005154072 A1 14-07-2005	
