

(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
30. Dezember 2021 (30.12.2021)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2021/260069 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/76 (2006.01) C08J 9/08 (2006.01)
B32B 5/20 (2006.01) C08J 9/14 (2006.01)
B32B 27/06 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01) C08G 18/09 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01) C08G 18/22 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38,
67056 Ludwigshafen Am Rhein (DE).

(72) Erfinder: KALUSCHKE, Tobias; Elastogranstraße 60,
49448 Lemfoerde (DE). RENNER, Christian; Elastogran-
straße 60, 49448 Lemfoerde (DE). JACOBMEIER, Olaf;
Elastogranstraße 60, 49448 Lemfoerde (DE). KRONIG,
Sabrina; Elastogranstraße 60, 49448 Lemfoerde (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2021/067249

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Juni 2021 (23.06.2021)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
20182326.7 25. Juni 2020 (25.06.2020) EP

(74) Anwalt: BASF IP ASSOCIATION; BASF SE GBI -
C006, 67056 Ludwigshafen (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, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,

(54) Title: POLYISOCYANURATE RESIN FOAM HAVING HIGH COMPRESSIVE STRENGTH, LOW THERMAL CONDUCTIVITY, AND HIGH SURFACE QUALITY

(54) Bezeichnung: POLYISOCYANURATHARTSCHAUMSTOFF MIT HOHER DRUCKFESTIGKEIT, GERINGER WÄRMELEITFÄHIGKEIT UND HOHER OBERFLÄCHENGÜTE

(57) Abstract: The present invention relates to a process for producing polyisocyanurate resin foams, in which method: (a) aromatic polyisocyanate, (b) compounds reactive to isocyanate groups, containing at least one polyetherol (b1) and/or polyesterol (b2), wherein the number average content of hydrogen atoms of the components (b1) and (b2) that are reactive with isocyanate is at least 1.7, (c) catalyst, (d) blowing agent, (e) flame retardant, (f) optionally auxiliary agents and additives and (g) optionally compounds which have aliphatic, hydrophobic groups and are not covered by the definition of the compounds (a) to (f) are mixed to form a reaction mixture and are allowed to cure to form polyisocyanurate resin foam, wherein blowing agent (d) contains at least one aliphatic, halogenated hydrocarbon compound (d1), made up of 2 to 5 carbon atoms, at least one hydrogen atom and at least one fluorine and/or chlorine atom, and the compound (d1) contains at least one carbon-carbon double bond, and contains a hydrocarbon compound having 4 to 8 carbon atoms (d2), and the molar proportion of halogenated hydrocarbon compound (d1) is between 20 and 60 mol.% and the molar proportion of hydrocarbon compound (d2) is between 40 and 80 mol.%, in each case based on the total content of the blowing agent (d1) and (d2), and the components (b) to (f) can contain compounds having aliphatic, hydrophobic groups and the content of aliphatic, hydrophobic groups is at most 4.0 wt.%, based on the total weight of components (b) to (g), and the mixing to form a reaction mixture takes place with an isocyanate index of at least 240. The present invention further relates to a polyisocyanurate resin foam which can be obtained in accordance with a method according to the invention.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanurathartschaumstoffen, bei dem man (a) aromatisches Polyisocyanat, (b) gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Verbindungen, enthaltend mindestens ein Polyetherol (b1) und/oder Polyesterol (b2), wobei der zahlenmittlere Gehalt an mit Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen der Komponente (b1) und (b2) mindestens 1,7 beträgt, (c) Katalysator, (d) Treibmittel, (e) Flammenschutzmittel (f) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe und (g) gegebenenfalls Verbindungen mit aliphatischen, hydrophoben Gruppen, die nicht unter die Definition der Verbindungen (a) bis (f) fallen, zu einer Reaktionsmischung vermischt und zum Polyisocyanurathartschaumstoff aushärten lässt, wobei Treibmittel (d) mindestens eine aliphatische, halogenierte Kohlenwasserstoffverbindung (d1), aufgebaut aus 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, mindestens einem Wasserstoffatom und mindestens einem Fluor und/oder Chloratom und die Verbindung (d1) mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthält, und eine Kohlenwasserstoffverbindung mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen (d2) enthält und der molare Anteil von halogenerter Kohlenwasserstoffverbindung (d1) zwischen 20 und 60 mol% und der molare Anteil von Kohlenwasserstoffverbindung (d2) zwischen 40 und 80 mol-%, jeweils bezogen auf den Gesamtgehalt der Treibmittel (d1) und (d2), beträgt, und die Komponenten (b) bis (f) Verbindungen mit aliphatischen, hydrophoben Gruppen enthalten können und der Gehalt an aliphatischen, hydrophoben Gruppen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (g), maximal 4,0 Gew.-% beträgt und die Vermischung zur Reaktionsmischung bei einem Isocyanatindex von mindestens 240 erfolgt. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung einen Polyisocyanurathartschaumstoff, erhältlich nach einem erfindungsgemäßen Verfahren.

WO 2021/260069 A1

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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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)
-

Polyisocyanurathartschaumstoff mit hoher Druckfestigkeit, geringer Wärmeleitfähigkeit und hoher Oberflächengüte

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanuratschaumstoffen, bei dem man (a) aromatisches Polyisocyanat, (b) gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Verbindungen, enthaltend mindestens ein Polyetherol (b1) und/oder Polyesterol (b2), wobei der zahlenmittlere Gehalt an mit Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen der Komponente (b1) und (b2) mindestens 1,7 beträgt, (c) Katalysator, (d) Treibmittel, (e) Flammschutzmittel, (f) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe und (g) gegebenenfalls Verbindungen mit aliphatischen, hydrophoben Gruppen, die nicht unter die Definition der Verbindungen (a) bis (f) fallen, zu einer Reaktionsmischung vermischt und zum Polyisocyanurathartschaumstoff aushärten lässt, wobei Treibmittel (d) mindestens eine aliphatische, halogenierte Kohlenwasserstoffverbindung (d1), aufgebaut aus 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, mindestens einem Wasserstoffatom und mindestens einem Fluor und/oder Chloratom und die Verbindung (d1) mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthält, und eine Kohlenwasserstoffverbindung mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen (d2) enthält und der molare Anteil von halogenerter Kohlenwasserstoffverbindung (d1) zwischen 20 und 60 mol% und der molare Anteil von Kohlenwasserstoffverbindung (d2) zwischen 40 und 80 mol-%, jeweils bezogen auf den Gesamtgehalt der Treibmittel (d1) und (d2), beträgt, und die Komponenten (b) bis (f) Verbindungen mit aliphatischen, hydrophoben Gruppen enthalten können und der Gehalt an aliphatischen, hydrophoben Gruppen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (g), maximal 4,0 Gew.-% beträgt und die Vermischung zur Reaktionsmischung bei einem Isocyanatindex von mindestens 240 erfolgt. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung einen Polyisocyanurathartschaumstoff, erhältlich nach einem erfindungsgemäßen Verfahren.

Polyurethan-Hartschaumstoffe oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffe werden häufig als Dämmmaterial zur Wärmeisolation verwendet. Dabei werden die Schaumstoffe insbesondere in Verbundelementen mit mindestens einer Deckschicht eingesetzt. Die Herstellung von Verbundelementen aus insbesondere metallischen Deckschichten und einem Kern aus Schaumstoffen auf Isocyanatbasis, zumeist Polyurethan-(PUR) oder Polyisocyanurat-(PIR) Schaumstoffen, häufig auch als Sandwichelemente bezeichnet, auf kontinuierlich arbeitenden Doppelbandanlagen wird gegenwärtig in großem Umfang praktiziert. Neben Sandwichelementen zur Kühlhausisolierung gewinnen Elemente zur Gestaltung von Fassaden verschiedenster Gebäude oder als Dachelemente immer mehr an Bedeutung.

Wesentliche Anforderungen an Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffe sind eine niedrige Wärmeleitfähigkeit, gute mechanische Eigenschaften und ein hohes flammwidriges

Verhalten. Die thermischen Isolationseigenschaften geschlossenzelliger Hartschaumstoffe hängen von zahlreichen Faktoren ab, insbesondere von der durchschnittlichen Zellgröße und der Wärmeleitfähigkeit der Zellgase. Bei der Herstellung von Sandwichelementen kommt dazu, dass die Schaumoberflächen, insbesondere die Schaumunterseite, möglichst frei von Fehlstellen sein sollten.

Besonders aufgrund ihrer sehr niedrigen Wärmeleitfähigkeiten, wurden in der Vergangenheit Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW's) in großen Mengen als physikalische Treibmittel zur Herstellung von Polyisocyanat-basierten Hartschaumstoffen verwendet. Ihre Ozon-zerstörende Wirkung (ODP: ozon depletion potential) innerhalb der Stratosphäre ist lange Zeit bekannt, weshalb der Einsatz von FCKW's regulatorisch nicht mehr erlaubt ist. Zunächst schienen die hydrierten Fluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKW's), insbesondere das R141b, eine vielversprechende Alternative für die FCKW's zu sein, doch auch diese Substanzklasse weist eine Ozon-zerstörende Wirkung auf und ihr Einsatz wurde daher verboten. Alternative Treibmittel, mit einer ebenfalls geringen Wärmeleitfähigkeit, wie die hydrierten Fluorkohlenwasserstoffe (HFKW's), besitzen zwar nahezu keine Ozon-zerstörende Wirkung, sind aber meist starke Treibhausgase und weisen daher einen hohen GWP-Wert (GWP: green warming potential) auf, weshalb auch der Einsatz von HFKW's als physikalische Treibmittel zur Herstellung von Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen nicht sinnvoll ist.

Aufgrund der oben beschriebenen Nachteile der FCKW's und HFKW's, werden heute häufig Kohlenwasserstoffe als physikalische Treibmittel zur Herstellung von Polyisocyanat-basierten Hartschaumstoffen eingesetzt. Eine zentrale Bedeutung besitzen hierbei Pentanisomere, welche besonders häufig als physikalische Treibmittel bei der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Herstellung von Hartschaumstoffverbundelementen eingesetzt werden. Für die kontinuierliche Herstellung von Polyurethan- oder Polyisocyanurat Sandwichelementen hat sich im Laufe der Zeit insbesondere aufgrund von wirtschaftlichen Gründen, die Verwendung von n-Pentan als physikalisches Treibmittel durchgesetzt.

Um eine verbesserte Verarbeitbarkeit der Polyurethan- oder Polyisocyanurat Reaktionsgemische in Kombination mit Kohlenwasserstoffen zu erreichen, wurden Polyolkomponenten entwickelt, die durch den Einbau von hydrophoben Verbindungen in Polyolstrukturen erhalten werden. So beschreibt beispielsweise EP 2804886 den Einbau von Fettsäurestrukturen in Polyesterpolyole. Dazu können beispielsweise reine Fettsäuren oder Fettsäurederivate, wie z.B. Pflanzenöle als Edukte bei der Polyester- oder Polyetherpolyol Herstellung eingesetzt werden. Die Fettsäurederivate werden hierbei mittels einer Umesterungsreaktion während der Polykondensation, in die entstehenden Polyesterpolyole eingebaut. Eine weitere Möglichkeit zur hydro-

phobierung von Polyesterpolyolen besteht beispielsweise in der Verwendung dimerer Fettsäuren als Baustein zur Polyestersynthese (EP 3140333) oder in der Verwendung von hydrophoben Alkylalkoholen, wie z.B. Nonylphenol, oder Fettalkoholen und deren Derivate. EP 2820059 beschreibt die Herstellung solcher Polyetherole durch den anteiligen Einsatz von Fettsäuren oder Fettsäurederivaten in Starterkomponenten, die zur Alkoxilierung verwendet werden. Neben dem Einbau von hydrophoben Strukturen in Polyole, kann eine verbesserte Verarbeitbarkeit von Kohlenwasserstoff-getriebenen Polyurethan- oder Polyisocyanurathaltigen Reaktionsgemischen auch durch den unmittelbaren Einsatz von hydrophoben Verbindungen wie z.B. Pflanzenölen, Fettsäuren, Fettsäurederivaten oder Fettalkoholen in Polyolkomponenten erreicht werden. So wird beispielsweise in EP 1023351 die additive Verwendung von hydrophoben Verbindungen wie z.B. Carbonsäuren (insbesondere Fettsäuren), Carbonsäureestern (insbesondere Fettsäureestern) und Alkylalkoholen (insbesondere Fettalkoholen) in Polyolharzmischungen zur Herstellung von Polyurethan- oder Polyisocyanurat-haltigen Hartschaumstoffen beschrieben. EP 3294786 beschreibt beispielsweise die Verwendung von alkokilierten Pflanzenölen in Polyolharzmischungen zur Herstellung von Hartschaumstoffen. EP 0742241 beschreibt die Verwendung eines hydrophoben Kompatibilisierungsmittels, wie z.B. Nonylphenol, zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit von Kohlenwasserstoffgetriebenen Polyolkomponenten.

Durch den Wechsel von n-Pentan auf das physikalische Treibmittel Cyclopentan, lassen sich aus Polyurethan- oder Polyisocyanurat Reaktionsgemischen zwar Hartschaumstoffe mit geringeren Wärmeleitfähigkeiten herstellen, allerdings bewirkt der Wechsel zum Cyclopentan auch eine starke Verschlechterung der mechanischen Schaumeigenschaften, insbesondere der Druckfestigkeit und der Dimensionsstabilitäten.

Der Wechsel von den nicht brennbaren FCKW's und HFKW's zu den brennbaren Kohlenwasserstoffen erfordert eine signifikante Erhöhung der Flammschutzmittelanteile innerhalb der Reaktionskomponenten, um vergleichbar gute Brandfestigkeiten der Hartschaumstoffe zu erreichen. Aus ökotoxikologischen Gründen ist eine Erhöhung der Flammschutzmittelmengen nicht wünschenswert. Im direkten Vergleich mit den FCKW's und HFKW's besitzen die Kohlenwasserstoffe außerdem deutlich höhere Wärmeleitfähigkeitswerte, weshalb der alleinige Einsatz von Kohlenwasserstoffen als physikalische Treibmittel zur Herstellung von Hartschäumen mit verbesserten thermischen Isolationsverhalten, ebenfalls nicht sinnvoll ist.

Nicht brennbare Hydrofluorolefine (HFO's), wie Hydrofluorpropene oder Hydrochlorofluorpropene sind geeignete Kandidaten um die HFKW's zu ersetzen, da sie neben einer geringen Wärmeleitfähigkeit nur ein sehr geringes ODP und GWP aufweisen. Ihre Verwendung in Reaktionsgemischen zur Herstellung von geschlossenzelligen Polyurethan- oder Polyisocyanurat-

Hartschaumstoffen ist in zahlreichen Patentveröffentlichungen beschrieben. Beispielsweise seien folgende Schriften genannt: EP 2154223, EP 2739676, EP 2513023, US 20180264303, US9738768, US 2013/0149452, US 20150322225.

5 Unter den Verbindungen der HFO Treibmittel, haben insbesondere die beiden Substanzen 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen [1233zd(E)] und 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-buten [1336mzz(Z)] innerhalb der letzten Jahre wichtige kommerzielle Bedeutung erlangt. Ein Nachteil dieser Treibmittel besteht darin, dass sie die Lagerstabilität von Polyolkomponenten stark herabsetzen können, wenn sie zusammen mit speziellen Amin-Katalysatoren und silikonhaltigen Schaumstabilisato-
10 ren gelagert werden. Bei der Herstellung kontinuierlicher Sandwichelemente lässt sich das Problem der Lagerstabilität umgehen, indem z.B. entweder die Aminkatalysatoren, die Schaumstabilisatoren oder die HFO Treibmittel als separate Komponenten zu der Reaktionsmischung dosiert werden, weitere Möglichkeiten zur Verbesserung der Lagerstabilität ist der Einsatz spezieller Katalysatoren und spezieller Schaumstabilisatoren.

15 Neben dem Nachteil der Lagerstabilität konnte gezeigt werden, dass insbesondere der Einsatz von 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen eine Verschlechterung der Druckfestigkeiten des Schaums bewirkt, wie es auch beim Cyclopentan der Fall ist. Die Verwendung von zu großen Mengen an 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-buten führt besonders im kontinuierlichen Doppelbandverfahren häufig
20 zu einem Rückgang der Schaumqualitäten unterhalb der Deckschichten.

WO2019096763 beschreibt ein eine Polyurethanschaum-Sandwichelement zur Wärmedämmung und ein Verfahren zur Herstellung des Sandwichelements. Das Treibmittel zur Herstellung des Polyurethanschaums umfasst cis-1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-buten (HFO-1336mzz-Z) und
25 Cyclopentan. Die Polyurethanschaum-Verbundplatte gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt sowohl eine gute Dämmleistung als auch mechanische Festigkeit. Isocyanuratschaumstoffe, insbesondere Schaumstoffe bei einem Isocyanatindex von größer als 220 sind nicht offenbart.

Die Beispiele 1 und 2 aus WO2018218102 beschreiben Polyurethanhartschaumstoffe hergestellt unter der Verwendung von Kaliumoctoat (Dabco® K15), einem Flammschutzmittel (TMCP) und einer Mischung aus HFO-1336mzz(Z)(cis-1, 1, 1,4,4,4-Hexafluoro-2-buten und Cyclopentan in einem molaren Verhältnis von 50:50 bzw. 25:75. Als Polyol wird Stepanpol PS 2352 eingesetzt, ein hydrophobes Polyesterol mit einem Anteil von 7 Gew.-% Fettsäure und 2,5 Gew.-%
30 Nonylphenol.

35 Weiter ist bekannt, dass Polyisocyanuratschaumstoffe flammfester sind als Polyurethanschaumstoffe.

WO2016184433 beschreibt in Probe 3 aus Beispiel 2 die Herstellung eines Polyurethanschaumstoffs unter der Verwendung von Kaliumoctoat, einem Flammschutzmittel und einer Mischung aus HCFO-1233zd und Cyclopentan in einem molaren Verhältnis von ca. 35:65. Als Polyol wird das zuckerbasierte Polyetherol GR 835G der Firma Sinopec mit einer OH-Zahl von 450 mg KOH/g eingesetzt. Dadurch ergibt sich ein Isocyanatindex von 210.

Aufgabe der Erfindung war es daher das Eigenschaftsprofil aus den vorgenannten Eigenschaften zu verbessern und insbesondere ein neues Verfahren zu entwickeln, welches für die Herstellung von Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen genutzt werden kann und die Herstellung optimierter Hartschaumstoffe mit hoher Flammfestigkeit und signifikant reduzierter Wärmeleitfähigkeit ermöglicht, die trotz verbesserter thermischer Isolationseigenschaften, sehr gute mechanische Druckfestigkeiten aufweisen. Weiter war es Aufgabe, ein solches Verfahren zu entwickeln, das für die Herstellung von Polyisocyanurat-Sandwichelementen, insbesondere im kontinuierlichen Herstellverfahren, geeignet ist und welches zu Sandwichelementen mit sehr geringen Wärmeleitfähigkeiten, einer hohen Druckfestigkeit sowie einer hohen Flammfestigkeit führt, welche exzellente Schaumoberflächenqualitäten, insbesondere zur unteren Deckschicht hin, besitzen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanurathartschaumstoffen, bei dem man (a) aromatisches Polyisocyanat, (b) gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Verbindungen, enthaltend mindestens ein Polyetherol (b1) und/oder Polyesterol (b2), wobei der zahlenmittlere Gehalt an mit Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen der Komponente (b1) und (b2) mindestens 1,7 beträgt, (c) Katalysator, (d) Treibmittel, (e) Flammschutzmittel, (f) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe und (g) gegebenenfalls Verbindungen mit aliphatischen, hydrophoben Gruppen, die nicht unter die Definition der Verbindungen (a) bis (f) fallen, zu einer Reaktionsmischung vermischt und zum Polyisocyanat-basierten Hartschaumstoff aushärten lässt, wobei Treibmittel (d) mindestens eine aliphatische, halogenierte Kohlenwasserstoffverbindung (d1), aufgebaut aus 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, mindestens einem Wasserstoffatom und mindestens einem Fluor und/oder Chloratom und die Verbindung (d1) mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthält, und eine Kohlenwasserstoffverbindung mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen (d2) enthält und der molare Anteil von halogenierter Kohlenwasserstoffverbindung (d1) zwischen 20 und 60 mol% und der molare Anteil von Kohlenwasserstoffverbindung (d2) zwischen 40 und 80 mol-%, jeweils bezogen auf den Gesamtgehalt der Treibmittel (d1) und (d2), beträgt, und die Komponenten (b) bis (f) Verbindungen mit aliphatischen, hydrophoben Gruppen enthalten können und der Gehalt an aliphatischen, hydrophoben Gruppen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (g), maximal 4,0 Gew.-% be-

trägt und die Vermischung zur Reaktionsmischung bei einem Isocyanatindex von mindestens 240 erfolgt. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung einen Polyisocyanurat-Hartschaumstoff, erhältlich nach einem erfindungsgemäßen Verfahren.

- 5 Unter einem Polyisocyanurathartschaum wird in der Regel ein Schaum verstanden, der sowohl Urethan- als auch Isocyanuratgruppen enthält. Im Zusammenhang mit der Erfindung soll der Begriff Polyurethan-Hartschaum auch Polyisocyanurat-Hartschaum umfassen, wobei die Herstellung von Polyisocyanurat-Schaumstoffe auf einem Isocyanatindex von mindestens 180 basiert. Dabei ist unter dem Isocyanatindex das Verhältnis an Isocyanatgruppen zu gegenüber
10 Isocyanatreaktiven Gruppen zu verstehen, multipliziert mit 100. Ein Isocyanatindex von 100 entspricht dabei einem äquimolaren Verhältnis der eingesetzten Isocyanatgruppen der Komponente (a) zu den mit Isocyanat reaktiven Gruppen der Komponenten (b) bis (g).

Polyisocyanurathartschaumstoffe gemäß der vorliegenden Erfindung weisen eine Druckspannung bei 10 % Stauchung von größer gleich 80 kPa, bevorzugt größer gleich 120 kPa, besonders bevorzugt größer gleich 140 kPa auf. Weiterhin verfügt der erfindungsgemäße Isocyanatbasierte Hartschaumstoff nach DIN ISO 4590 über eine Geschlossenenzelligkeit von größer 80%, bevorzugt größer 90 %. Weitere Details zu erfindungsgemäßen Polyisocyanurathartschaumstoffen finden sich im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 6, insbesondere Kapitel 6.2.2 und 6.5.2.2.
20

Dabei ist es erfindungswesentlich, dass die Komponenten (b) bis (g) 0 bis maximal 4,0 Gew.-%, das heißt 0 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis 3,5 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 3,0 Gew.-% aliphatische hydrophobe Gruppen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten
25 (b) bis (g), enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer hydrophoben Gruppe eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen mit vorzugsweise mehr als 6, besonders bevorzugt mehr als 8 und weniger als 100 und insbesondere mindestens 10 und höchstens 50 direkt benachbarten Kohlenstoffatomen verstanden. Dabei können die benachbarten Kohlenstoffatome neben Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen auch durch Kohlenstoff-
30 Kohlenstoff-Doppelbindungen verbunden sein. Dabei sind die C-Atome der hydrophoben Gruppe direkt miteinander verbunden und nicht beispielsweise durch Heteroatome unterbrochen. Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffe können dagegen substituiert sein, beispielsweise durch Halogenatome, OH-Gruppen oder Carbonsäuregruppen. Vorzugsweise sind die Kohlenwasserstoffe der erfindungsgemäßen hydrophoben Gruppen nicht substituiert.

35 Werden Verbindungen mit hydrophoben Gruppen eingesetzt, können diese Teil einer der Verbindungen (b) bis (f) sein oder als separate Verbindungen (g), die hydrophobe Gruppen enthal-

ten, eingesetzt werden. Zur Berechnung des Anteils der hydrophoben Gruppen wird ausschließlich das Gewicht der hydrophoben Gruppe herangezogen, auch eventuell vorhandene Substituenten, die sich von Wasserstoff unterscheiden, wie OH-Gruppen oder Halogengruppen, werden bei der Anteilsberechnung nicht berücksichtigt.

5

Die Polyisocyanate (a) sind die in der Technik bekannten aromatischen mehrwertigen Isocyanate. Solche polyfunktionellen Isocyanate sind bekannt und können mit an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Die polyfunktionellen Isocyanate können insbesondere auch als Gemische verwendet werden, so dass die Komponente (a) in diesem Fall verschiedene polyfunktionelle Isocyanate enthält. Polyisocyanat (a) ist ein polyfunktionelles Isocyanat mit zwei (im Folgenden auch als Diisocyanate bezeichnet) oder mehr als zwei Isocyanatgruppen pro Molekül.

Insbesondere werden die Isocyanate (a) aus der Gruppe ausgewählt, die besteht aus aromatischen Polyisocyanaten, wie 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat und den entsprechenden Isomeren-

15 gemischen, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und die entsprechenden Isomeren-

gemischen, Gemische aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanaten, Polyphenylpolymethylen-Polyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylpolyethylen-Polyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluoldiisocyanaten.

20

Besonders geeignet sind 2,2'-, 2,4'- oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) sowie Mischungen von zwei oder drei dieser Isomeren, 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI), 3,3'-Dimethyldiphenyldiisocyanat, 1,2-Diphenylethan-Diisocyanat und/oder p-Phenylen-Diisocyanat (PPDI).

25

Häufig werden auch modifizierte Polyisocyanate, d.h. Produkte, die durch die chemische Reaktion von organischen Polyisocyanaten erhalten werden und mindestens zwei reaktive Isocyanatgruppen pro Molekül enthalten, verwendet. Besonders erwähnt werden Polyisocyanate, die Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretdion-, Carbamat- und/oder Urethangruppen enthalten, häufig auch zusammen mit nicht umgesetzten Polyisocyanaten.

30

Die Polyisocyanate der Komponente (a) enthalten besonders bevorzugt 2,2'-MDI oder 2,4'-MDI oder 4,4'-MDI oder Gemische aus mindestens zwei dieser Isocyanate (auch monomeres

35 Diphenylmethan oder MMDI genannt) oder oligomeres MDI, das aus höherwertigen Homologen des MDI besteht, die mindestens 3 aromatische Kerne und eine Funktionalität von mindestens 3 aufweisen, oder Mischungen von zwei oder mehr der oben genannten Diphenylmethandiiso-

5 cyanate oder rohes MDI, das bei der Herstellung von MDI erhalten wird, oder vorzugsweise Mischungen aus mindestens einem Oligomer des MDI und mindestens einem der oben genannten niedermolekularen MDI-Derivate 2,2'-MDI, 2,4'-MDI oder 4,4'-MDI (auch als polymeres MDI bezeichnet). In der Regel werden die Isomere und Homologe des MDI durch Destillation von Roh-MDI gewonnen.

10 Polymeres MDI enthält neben dem di-nuklearen MDI (MMDI) vorzugsweise ein oder mehrere mehrkernige Kondensationsprodukte des MDI mit einer Funktionalität von mehr als 2, insbesondere 3 oder 4 oder 5. Polymeres MDI ist bekannt und wird oft als Polyphenyl-Polymethylen-Polyisocyanat bezeichnet.

15 Die mittlere (durchschnittliche) Funktionalität eines Polyisocyanats, das polymeres MDI enthält, kann im Bereich von etwa 2,2 bis etwa 4, insbesondere von 2,4 bis 3,8 und vor allem von 2,6 bis 3,0 variieren. Ein solches Gemisch aus polyfunktionellen Isocyanaten auf MDI-Basis mit unterschiedlichen Funktionalitäten ist insbesondere das bei der Herstellung von MDI als Zwischenprodukt erhaltene Roh-MDI.

20 Polyfunktionelle Isocyanate oder Mischungen aus mehreren polyfunktionellen Isocyanaten auf MDI-Basis sind bekannt und werden von der BASF Polyurethanes GmbH unter dem Handelsnamen Lupranat® M20, Lupranat® M50, oder Lupranat® M70 kommerziell angeboten.

25 Die Komponente (a) enthält vorzugsweise mindestens 70, besonders bevorzugt mindestens 90 und insbesondere 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a), eines oder mehrerer Isocyanate, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2,2'-MDI, 2,4'-MDI, 4,4'-MDI und Oligomeren des MDI. Der Gehalt an oligomerem MDI beträgt vorzugsweise mindestens 20 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt mehr als 30 bis weniger als 80 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (a).

30 Die Viskosität der verwendeten Komponente (a) kann in einem weiten Bereich variieren. Die Komponente (a) hat vorzugsweise eine Viskosität von 100 bis 3000 mPa*s, besonders bevorzugt von 100 bis 1000 mPa*s, besonders bevorzugt von 100 bis 800 mPa*s, besonders bevorzugt von 200 bis 700 mPa*s und besonders bevorzugt von 400 bis 650 mPa*s bei 25 °C. Die Viskosität des Bestandteils (a) kann in einem weiten Bereich variieren.

35 Als gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Verbindungen (b) können alle in der Polyurethanchemie bekannten Verbindungen mit gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen eingesetzt werden, vorzugsweise Verbindungen mit mindestens einer Hydroxylgruppe, -NH-Gruppe, oder

NH₂-Gruppe oder Carbonsäuregruppe, vorzugsweise mit mindestens einer NH₂ oder OH-Gruppe und insbesondere mindestens einer -OH-Gruppe. Die Funktionalität gegenüber Isocyanatgruppen kann dabei im Bereich von 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 8, liegen. Die gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Verbindungen weisen Polyetherpolyole (b1), Polyesterpolyole (b2) oder Mischungen daraus, vorzugsweise Polyesterole (b2) oder Mischungen aus Polyetherolen (b1) und Polyesterolen (b2) auf. Vorzugsweise weisen Polyetherole (b1) und Polyesterole (b2) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 15.000 g/mol, bevorzugt 150 bis 5.000 g/mol und besonders bevorzugt 200 bis 2.000 g/mol auf. Neben Polyetherolen und Polyesterolen können beispielsweise auch in der Polyurethanchemie bekannte niedermolekulare Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel eingesetzt werden. Vorzugsweise weisen die Verbindungen (b) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 62 bis 15000 g/mol auf. Vorzugsweise weisen die Verbindungen (b) eine zahlenmittlere Funktionalität von mindestens 1,7, besonders bevorzugt mindestens 2, auf. Die Polyetherole (b1) und/oder Polyesterole (b2) weisen erfindungsgemäß eine zahlenmittlere Funktionalität von mindestens 1,7, mehr bevorzugt von mindestens 2,0 auf.

Polyetherole (b1) werden beispielsweise hergestellt aus Epoxiden, wie Propylenoxid und/oder Ethylenoxid, oder aus Tetrahydrofuran mit wasserstoffaktiven Starterverbindungen, wie aliphatischen Alkoholen, Phenolen, Aminen, Carbonsäuren, Wasser oder Verbindungen auf Naturstoffbasis, wie Saccharose, Sorbit oder Mannit, unter Verwendung eines Katalysators. Zu nennen sind hier basische Katalysatoren oder Doppelmetallcyanidkatalysatoren, wie beispielweise in PCT/EP2005/010124, EP 90444 oder WO 05/090440 beschrieben.

Polyesterole (b2) werden z.B. hergestellt aus aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen, Polythioetherpolyolen, Polyesteramiden, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetalen und/oder hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonaten, vorzugsweise in Gegenwart eines Veresterungskatalysators. Weitere mögliche Polyole sind beispielsweise im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.1 angegeben.

Die gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Verbindungen (b) enthalten erfindungsgemäß ein Polyetherpolyol (b1) und/oder ein Polyesterpolyol (b2), vorzugsweise ein Polyesterpolyol (b2), gegebenenfalls in Kombination mit einem Polyetherpolyol (b1). Vorzugsweise beträgt dabei der Gewichtsanteil von Polyetherol (b1) 0 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 20 und insbesondere 1 bis 15 Gew.-% und von Polyesterol (b2) vorzugsweise 70 bis 100, besonders bevorzugt 80 bis 100 und insbesondere 85 bis 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht an Polyetherol (b1) und Polyesterol (b2). Dabei sind im Rahmen der vorliegenden Offenbarung

die Begriffe „Polyesterpolyol“ und „Polyesterol“ gleichbedeutend, ebenso die Begriffe „Polyetherpolyol“ und „Polyetherol“.

- Die Polyetherole (b1) werden nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation von Alkylenoxiden unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, das 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6 reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, oder einer Startermolekülmischung, welche gemittelt über alle vorhandenen Starter 1,5 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6 reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält in Gegenwart von Katalysatoren erhalten. Werden Mischungen aus Startermolekülen mit unterschiedlicher Funktionalität eingesetzt, können gebrochenzahlige Funktionalitäten erhalten werden. Einflüsse auf die Funktionalität, beispielsweise durch Nebenreaktionen, werden bei der nominalen Funktionalität nicht berücksichtigt. Als Katalysatoren können Alkalihydroxide, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Alkalialkoholate, wie Natriummethylat, Natrium- oder Kaliummethylat oder Kaliumisopropylat, oder bei kationischer Polymerisation Lewis-Säuren, wie Antimonpentachlorid, Bortrifluorid-Etherat oder Bleicherde eingesetzt werden. Auch aminische Alkoxylierungs-Katalysatoren, wie Dimethylethanolamin (DMEOA), Imidazol und Imidazolderivate können eingesetzt werden. Weiterhin können als Katalysatoren auch Doppelmetallcyanidverbindungen, sogenannte DMC-Katalysatoren, eingesetzt werden.
- Vorzugsweise werden als Alkylenoxide eine oder mehrere Verbindungen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie Tetrahydrofuran, 1,2-Propylenoxid, Ethylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, jeweils alleine oder in Form von Mischungen eingesetzt. Vorzugsweise verwendet werden Ethylenoxid und/oder 1,2-Propylenoxid, besonders bevorzugt Ethylenoxid.
- Als Startermoleküle kommen Hydroxylgruppen- oder Amingruppenhaltige Verbindungen, beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Bisphenol-A, Bisphenol-F, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Zuckerderivate, wie Saccharose, Hexitderivate, wie Sorbit, Methylamin, Ethylamin, Isopropylamin, Butylamin, Benzylamin, Anilin, Toluidin, Toluoldiamin (TDA), Naphthylamin, Ethylendiamin, Methylendianilin, 2,2'-Diaminodiphenylmethan (2,2-MDA) 2,4'-Diaminodiphenylmethan (2,4-MDA), 4,4'-Diaminodiphenylmethan (4,4-MDA), Diethylentriamin, 4,4'-Methylendianilin, 1,3,-Propandiamin, 1,6-Hexandiamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin sowie andere zwei oder mehrwertige Alkohole oder ein oder mehrwertige Amine oder Wasser in Betracht. Da die hochfunktionalen Verbindungen bei den üblichen Reaktionsbedingungen der Alkoxylierung oftmals in fester Form vorliegen, ist es allgemein üblich diese gemeinsam mit Ko-Initiatoren zu alkoxylieren. Als Ko-Initiatoren eignen sich z.B. Wasser, multifunktionelle niedere Alkohole, z.B. Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Diethylenglycol, Ethylenglycol, Propylenglycol und deren Ho-

5 mologe. Als weitere Ko-Initiatoren kommen beispielsweise in Betracht: organische Fettsäuren oder monofunktionelle Fettalkohole, Fettsäuremonoester oder Fettsäuremethylester wie z.B. Ölsäure, Stearinsäure, Ölsäuremethylester, Stearinsäuremethylester oder Biodiesel, welche dazu dienen, die Treibmittellöslichkeit bei der Herstellung von Polyisocyanurathartschaumstoffen zu verbessern.

Bevorzugte Startermoleküle zur Herstellung der Polyetherpolyole (b1) sind Sorbitol, Saccharose, Ethylendiamin, TDA, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glycerin, Biodiesel, Nonylphenol, Ethylenglycol, und Diethylenglycol. Weiter bevorzugte Startermoleküle sind alle Starter oder 10 Startermischungen mit einer mittleren Gesamtfunktionalität von ≤ 3 , besonders bevorzugte Glycerin, Trimethylolpropan, Biodiesel, Nonylphenol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol und Bisphenol-A, insbesondere Ethylenglycol, Diethylenglycol und Glycerin.

Die im Rahmen von Komponente (b1) eingesetzten Polyetherpolyole weisen vorzugsweise eine 15 mittlere Funktionalität von 1,5 bis 6 und insbesondere von 2,0 bis 4,0 und zahlenmittlere Molekulargewichte von vorzugsweise 150 bis 3000, besonders bevorzugt von 150 bis 1500 und insbesondere von 250 bis 800 g/mol auf. Die OH Zahl der Polyetherpolyole der Komponente (b1) beträgt vorzugsweise von 1200 bis 50, vorzugsweise von 600 bis 100 und insbesondere von 300 bis 150 mg KOH/g.

20 Geeignete Polyesterpolyole (b2) können aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aromatischen, oder Gemischen aus aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, hergestellt werden.

25 Als Dicarbonsäuren kommen insbesondere in Betracht: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können dabei sowohl einzeln als auch im Gemisch verwendet werden. Anstelle der freien Dicarbonsäuren können 30 auch die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie z.B. Dicarbonsäureester von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Dicarbonsäureanhydride, eingesetzt werden. Als aromatische Dicarbonsäuren oder Säurederivate werden vorzugsweise Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure im Gemisch oder allein verwendet. Als aliphatische Dicarbonsäuren werden vorzugsweise Dicarbonsäuregemische aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure in Mengenverhältnissen von beispielsweise 20 bis 35 : 35 bis 50 : 20 bis 32 35 Gew.-Teilen, und insbesondere Adipinsäure verwendet. Besonders bevorzugt werden als Polyesterole (b2) ausschließlich solche eingesetzt, die unter Einsatz von ausschließlich aromati-

5 scher Dicarbonsäure oder deren Derivate erhalten werden. Bevorzugt eingesetzt als aromatische Dicarbonsäure wird dabei mindestens eine Verbindung, die aus der Gruppe bestehend aus Terephthalsäure, Dimethylterephthalat (DMT), Polyethylterephthalat (PET), Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid (PSA) und Isophthalsäure ausgewählt ist, besonders bevorzugt mindestens eine Verbindung aus der Gruppe bestehend aus Terephthalsäure, Dimethylterephthalat (DMT), Polyethylterephthalat (PET) und Phthalsäureanhydrid (PSA) und insbesondere aus Phthalsäure und/oder Phthalsäureanhydrid.

10 Beispiele für zwei- und mehrwertige Alkohole, insbesondere Diole sind: Monoethylenglycol, Diethylenglykol, Triethylenglycol, Polyethylenglycol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, Polypropylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaerythritol, sowie Alkoxyate derselben Starter. Vorzugsweise verwendet werden Monoethylenglycol, Diethylenglykol, Triethylenglycol, 1,2-bzw. 1,3-Propandiol, Dipropylenglycol, sowie Ethoxyate derselben Starter, beispielsweise ethoxyliertes Glycerin, 15 oder Mischungen aus mindestens einem der genannten Diole. Insbesondere verwendet werden Monoethylenglycol, Diethylenglycol, Glycerin, sowie Ethoxyate derselben Starter, oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Diole im speziellen Diethylenglycol. Eingesetzt werden können ferner Polyesterpolyole aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z.B. ω -Hydroxycapronsäure.

20 Zur Herstellung der Polyesterpolyole (b2) können die aliphatischen und aromatischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole katalysatorfrei oder vorzugsweise in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, zweckmäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgas wie Stickstoff in der Schmelze bei Temperaturen von 150 bis 280 °C, vorzugsweise 180 bis 25 260 °C gegebenenfalls unter vermindertem Druck bis zu der gewünschten Säurezahl, die vorteilhafterweise kleiner als 10, vorzugsweise kleiner als 2 ist, polykondensiert werden. Als Veresterungskatalysatoren kommen beispielsweise Eisen-, Cadmium-, Kobalt-, Blei-, Zink-, Antimon-, Magnesium-, Titan- und Zinnkatalysatoren in Form von Metallen, Metalloxiden oder Metallsalzen in Betracht. Die Polykondensation kann jedoch auch in flüssiger Phase in Gegenwart von Verdünnungs- und/oder Schleppmitteln, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol oder Chlorbenzol, zur azeotropen Abdestillation des Kondensationswassers durchgeführt werden.

35 Zur Herstellung der Polyesterpolyole (b2) werden die organischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole vorteilhafterweise im Molverhältnis von 1 : 1 bis 2,2, vorzugsweise 1 : 1,05 bis 2,1 und besonders bevorzugt 1 : 1,1 bis 2,0 polykondensiert.

Die erhaltenen Polyesterpolyole (b2) weisen im Allgemeinen ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 200 bis 3000, vorzugsweise 300 bis 1000 und insbesondere 400 bis 800 auf.

Sind in der Komponente (b) Verbindungen mit hydrophoben Gruppen enthalten, weisen die Verbindungen, neben mindestens einer hydrophoben Gruppe, des Weiteren mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe auf, beispielsweise eine Säuregruppe, eine Aminogruppe oder eine Hydroxylgruppe. Dabei können diese Bestandteile der Polyetherole (b1) oder der Polyesterole (b2) sein, alternativ oder zusätzlich können aber auch separate Verbindungen eingesetzt werden, die sowohl eine oder mehrere gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen als auch eine oder mehrere hydrophobe Gruppen aufweisen. Sind die hydrophoben Gruppen Bestandteil der Polyetherole (b1) oder Polyesterole (b2) können diese über bekannte Reaktionen, wie Veresterung, Umesterung oder Alkoxylierung in die Polyole (b1) oder (b2) eingebaut werden. Dabei weisen die Ausgangsverbindungen mit hydrophoben Gruppen, die in Polyole (b1) oder (b2) eingebaut werden, im Allgemeinen wenigstens eine Gruppe auf, die verestert, umgeestert, oder alkoxyliert werden kann, wie etwa eine Carbonsäuregruppe, eine Carbonsäureestergruppe, eine Carbonsäureamidgruppe, eine Carbonsäureanhydridgruppe, eine Hydroxylgruppe, oder eine primäre oder sekundäre Aminogruppe.

Verbindungen mit hydrophoben Gruppen der Komponente (b), die nicht unter die Definition der Polyetherole (b1) oder Polyesterole (b2) fallen, sind beispielsweise hydroxyfunktionelle hydrophobe Substanzen wie Alkylalkohole, Fettalkohole oder hydroxyfunktionalisierte fettchemische Verbindungen. Beispiele für solche Alkylalkohole und Fettalkohole sind Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Oleyl-, Cetyl-, Isodecyl-, Tridecyl-, Lauryl- und gemischte C12-C14-Alkohole, 2-Ethylhexanol, Alkylphenole mit > 6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z.B. Nonylphenol, Oxoalkohole mit > 6 Kohlenstoffatomen, die durch Hydroformylierung von α -Olefinen und weiteren Umsetzungen erhalten werden können, Guerbetalkohole mit > 6 Kohlenstoffatomen, sowie Gemische verschiedener Alkyl- und Fettalkohole.

Falls hydroxyfunktionelle Verbindungen mit hydrophoben Gruppen eingesetzt werden, werden vorzugsweise eingesetzt: Rizinusöl, Türkischrotöl, mit Hydroxylgruppen modifizierte Öle wie Traubenkernöl, Schwarzkümmelöl, Kürbiskernöl, Borretschsamenöl, Sojaöl, Weizenkeimöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl, Erdnussöl, Aprikosenkernöl, Pistazienkernöl, Mandelöl, Olivenöl, Macadamianussöl, Avocadoöl, Sanddornöl, Sesamöl, Haselnussöl, Nachtkerzenöl, Wildrosenöl, Hanföl, Distelöl, Walnussöl, mit Hydroxylgruppen modifizierte Fettsäureester auf Basis von Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Vaccensäure, Petroselinensäure, Gadoleinsäure, E-rucasäure, Nervensäure, Linolsäure, Linolensäure, Stearidonsäure, Arachidonsäure, Timno-

donsäure, Clupanodonsäure, Cervonsäure oder Mischungen aus mindestens zwei dieser Verbindungen.

5 Eine weitere Gruppe von hydroxyfunktionalisierten fettchemischen Verbindungen kann durch Ringöffnung epoxidierter Fettsäureester bei gleichzeitiger Umsetzung mit Alkoholen und gegebenenfalls folgenden weiteren Umesterungsreaktionen gewonnen werden. Der Einbau von Hydroxylgruppen in Öle und Fette erfolgt in der Hauptsache durch Epoxydierung der in diesen Produkten enthaltenen olefinischen Doppelbindung gefolgt von der Umsetzung der gebildeten Epoxidgruppen mit einem ein- oder mehrwertigen Alkohol. Dabei wird aus dem Epoxidring eine
10 Hydroxylgruppe oder bei multifunktionellen Alkoholen eine Struktur mit einer höheren Anzahl an OH-Gruppen. Da Öle und Fette meist Glycerinester sind, laufen bei den oben genannten Reaktionen noch parallele Umesterungsreaktionen ab. Die so erhaltenen Verbindungen haben vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich zwischen 500 und 1500 g/mol.

15 Als hydrophobe Gruppen enthaltende Verbindung (b), die Amingruppen enthalten, werden bevorzugt die Verbindungen verstanden, welche zwischen 7 und 40 Kohlenstoffatomen aufweisen. Beispielsweise seien die Fettalkanolamine wie Decylamin, Dodecylamin, Tetradecylamin, Hexadecylamin genannt.

20 Als Alkanolamide können beispielsweise Fettalkanolamide, z.B. Fettsäurediethanolamid, Laurinsäurediethanolamid und Oleinsäuremonoethanolamid Verwendung finden.

Wie beschrieben können als hydrophobe Gruppen enthaltende Verbindungen (b) auch Verbindungen verstanden werden, die mindestens eine Carbonsäuregruppe enthalten, wie beispielsweise mono- oder bifunktionelle Carbonsäuren z.B. mit 7 – 40 Kohlenstoffatomen je Molekül.
25 Beispielsweise seien genannt: Dimere Fettsäuren oder bevorzugt Fettsäuren. Beispiele für Fettsäuren sind Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Ricinolsäure und deren Gemische. Die Säuren können dabei sowohl einen biologischen als auch einen petrochemischen Ursprung
30 haben. Ein Beispiel für eine geeignete petrochemische Säure ist dabei z.B. 2-Ethylhexansäure.

Weiter bevorzugt ist, dass es sich bei der hydroxyfunktionalisierten fettchemischen Verbindung, falls vorhanden, um ein Polyesterol mit hydrophober Gruppe (b2a) handelt. Zur Herstellung der Polyesterpolyole (b2a) mit hydrophober Gruppe werden als hydrophobe Ausgangsverbindungen bevorzugt Fettsäuren, Fettsäurederivate oder Alkylphenolalkoxylate mit ≥ 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe eingesetzt.
35

Vorzugsweise enthalten die Polyesterpolyole (b2) mindestens ein Polyesterol (b2a), das erhältlich ist durch Veresterung von

(b2a1) 10 bis 80 Mol-% einer Dicarbonsäurezusammensetzung, enthaltend

(b2a11) 20 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Dicarbonsäurezusammensetzung, einer oder mehrerer aromatischer Dicarbonsäuren oder Derivate derselben,

(b2a12) 0 bis 80 Mol-%, bezogen auf die Dicarbonsäurezusammensetzung, einer oder mehrerer aliphatischer Dicarbonsäuren oder Derivate derselben,

(b2a2) 0 bis 30 Mol-% einer oder mehrerer Fettsäuren und/oder Fettsäurederivate,

(b2a3) 2 bis 70 Mol-% eines oder mehrerer aliphatischer oder cycloaliphatischer Diole mit 2 bis 18 C-Atomen oder Alkoxyolate derselben,

(b2a4) 0 bis 80 Mol-% eines Alkoxylierungsprodukts mindestens eines Startermoleküls mit einer mittleren Funktionalität von mindestens zwei,

jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (b2a1) bis (b2a4), wobei sich die Komponenten (b2a1) bis (b2a4) zu 100 Mol-% addieren.

Vorzugsweise weist ein Polyesterpolyol der Komponente (b2) eine zahlengewichtete mittlere Funktionalität von größer oder gleich 1,7, bevorzugt von größer oder gleich 1,8, besonders bevorzugt von größer oder gleich 2,0 und insbesondere von größer als 2,2 auf, was zu einer höheren Vernetzungsdichte des damit hergestellten Polyurethans und damit zu besseren mechanischen Eigenschaften des Polyurethanschaums führt.

Weiter kann die Komponente (b) Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel enthalten, beispielsweise zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften, z. B. der Härte. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden Diole und/oder Triole, sowie Aminoalkohole mit Molekulargewichten kleiner als 150 g/mol, vorzugsweise von 60 bis 130g/mol. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethylenglykol, 1,2-Propylenglycol, Diethylenglycol, Dipropylenglycol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon. Ebenso in Betracht kommen aliphatische und cycloaliphatische Triole wie Glycerin, Trimethylolpropan und 1,2,4- und 1,3,5-Trihydroxycyclohexan.

Sofern zur Herstellung der Polyurethan-Hartschaumstoffe Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, werden diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (b) eingesetzt. Vorzugsweise enthält die Komponente (b) weniger

als 10 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 7 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel.

5 Als Katalysatoren (c) zur Herstellung der Polyurethanschaumstoffe werden insbesondere Verbindungen verwendet, die die Reaktion der reaktiven Wasserstoffatome, insbesondere Hydroxylgruppen, enthaltenden Verbindungen der Komponenten (b) bis (g) mit den Polyisocyanaten (a) stark beschleunigen.

10 Zweckmäßigerweise verwendet werden basische Polyurethankatalysatoren, beispielsweise tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, Dicyclohexylmethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyldiaminodiethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, N-Methyl- bzw. N-Ethylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N,N-Tetramethylbutandiamin, N,N,N,N-Tetramethylhexandiamin-1,6, Pentamethyldiethylentriamin, Bis(2-dimethylaminoethyl)ether, Dimethylpiperazin, N-Dimethyl-15 aminoethylpiperidin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Azabicyclo-(2,2,0)-octan, 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan (Dabco) und Alkanolaminverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyldiethanolamin, Dimethylaminoethanol, 2-(N,N-Dimethylaminoethoxy)ethanol, N,N',N''-Tris-(dialkylaminoalkyl)hexahydrotriazin, z.B. N,N',N''-Tris-(dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, und Triethylendiamin. Geeignet sind jedoch auch Metallsalze, 20 wie Eisen(II)-chlorid, Zinkchlorid, Bleioctoat und Zinnsalze, wie Zinndioctoat, Zinndiethylhexoat und Dibutylzinndilaurat sowie Mischungen aus tertiären Aminen und organischen Zinnsalzen.

Als Katalysatoren kommen ferner in Betracht: Amidine, wie 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Tetraalkylammoniumhydroxide, wie Tetramethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxide, 25 wie Natriumhydroxid und Alkalialkoholate, wie Natriummethylat und Kaliumisopropylat, Alkalicarboxylate sowie Alkalisalze von langkettigen Fettsäuren mit 8 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls seitenständigen OH-Gruppen.

30 Weiterhin kommen als Katalysatoren einbaubare Amine in Betracht, d.h. vorzugsweise Amine mit einer OH, NH oder NH₂ Funktion, wie beispielsweise Ethylendiamin, Triethanolamin, Diethanolamin, Ethanolamin und Dimethylethanolamin. Einbaubare Katalysatoren können sowohl als Verbindungen der Komponente (c) als auch der Komponente (b) angesehen werden.

35 Vorzugsweise verwendet werden 0,001 bis 10 Gew.-teile Katalysator bzw. Katalysatorkombination, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponente (b). Es besteht auch die Möglichkeit, die Reaktionen ohne Katalyse ablaufen zu lassen. In diesem Fall wird üblicherweise die katalytische Aktivität von mit Aminen gestarteten Polyolen ausgenutzt.

Zusätzlich kommen als Katalysatoren für die Trimerisierungsreaktion der überschüssigen NCO-Gruppen untereinander in Betracht: Isocyanuratgruppen bildende Katalysatoren, beispielsweise Ammoniumionen- oder Alkalimetallsalze, speziell Ammonium- oder Alkalimetallcarboxylate, allein oder in Kombination mit tertiären Aminen. Die Isocyanurat-Bildung führt zu flammwidrigen PIR-Schaumstoffen, welche bevorzugt im technischen Hartschaum, beispielsweise im Bauwesen als Dämmplatte oder Sandwichelemente, eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Katalysator (c) einen Aminkatalysator mit tertiärer Aminogruppe und einen Ammonium- oder Alkalimetallcarboxylatkatalysator. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält der Katalysator (c) mindestens einen Aminkatalysator, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Pentamethyldiethylentriamin und Bis(2-dimethylaminoethyl)ether und mindestens einen Alkalimetallcarboxylatkatalysator, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kaliumformiat, Kaliumacetat und Kalium-2-Ethylhexanoat. Überraschenderweise führt der Einsatz dieser Katalysatoren bei der kontinuierlichen Herstellung von Sandwichelementen, beispielsweise im Doppelband, zu Sandwichelementen, die eine besonders glatte Schaumoberfläche zur Deckschicht, insbesondere zur unteren Deckschicht, aufweisen. Dies führt zu Sandwichelementen mit hervorragender Haftung des Schaumstoffs an der Deckschicht und zu fehlerfreien Oberflächen.

Als Treibmittel (d) wird erfindungsgemäß eine Treibmittelmischung eingesetzt, die mindestens eine aliphatische, halogenierte Kohlenwasserstoffverbindung (d1), aufgebaut aus 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, mindestens einem Wasserstoffatom und mindestens einem Fluor und/oder Chloratom und eine Kohlenwasserstoffverbindung mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen (d2) enthält, und wobei die Verbindung (d1) mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthält.

Geeignete Verbindungen (d1) umfassen Trifluorpropene und Tetrafluorpropene, wie (HFO-1234), Pentafluorpropene, wie (HFO-1225), Chlortrifluorpropene, wie (HFO-1233), Chlordifluorpropene, Chlorotetrafluorpropene und Hexafluorbutene, sowie Mischungen aus einer oder mehreren dieser Komponenten. Bevorzugt sind Tetrafluorpropene, Pentafluorpropene, Chlortrifluorpropene und Hexafluorbutene, wobei das ungesättigte, terminale Kohlenstoffatom mindestens einen Chlor- oder Fluorsubstituenten trägt. Beispiele sind 1,3,3,3-Tetrafluorpropen (HFO-1234ze); 1,1,3,3-Tetrafluorpropen; 1,2,3,3,3-Pentafluorpropen (HFO-1225ye); 1,1,1-Trifluorpropen; 1,1,1,3,3-Pentafluorpropen (HFO-1225zc); 1,1,2,3,3-Pentafluorpropen (HFO-1225yc); 1-Chlor-2,3,3,3-tetrafluorpropen (HFO-1224yd); 1,1,1,2,3-Pentafluorpropen (HFO-1225yez); 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen (HCFO-1233zd); 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbut-2-en (HFO-1336mzz) oder Mischungen zweier oder mehrerer dieser Komponenten.

Bevorzugte Verbindungen (d1) sind Hydroolefine, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Trans-1-chlor-3,3,3-trifluor-propen (HCFO-1233zd(E)), cis-1-Chlor-2,3,3,3-tetrafluorpropen (HCFO-1224yd), trans-1,1,1,4,4,4-Hexafluorbut-2-en (HFO-1336mzz(E)), cis-1,1,1,4,4,4-Hexafluorbut-2-en (HFO-1336mzz(Z)), oder Mischungen einer oder mehrerer Komponenten davon. Besonders bevorzugt ist Trans-1-chlor-3,3,3-trifluor-propen (HCFO-1233zd(E)), welches im kontinuierlichen Herstellverfahren überraschenderweise zu besonders störungsfreien Schaumqualitäten an der unteren Deckschicht führt.

Beispiele für Kohlenwasserstoffverbindung mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen (d2) sind Verbindungen, wie Heptan, Hexan, und iso-Pentan, vorzugsweise technische Gemische wie n- und iso-Pentan, n- und iso-Butan und Propan, Cycloalkane, wie Cyclopentan und/oder Cyclohexan, und insbesondere Pentanisomere, wie n-Pentan, iso-Pentan und Cyclopentan. Bevorzugt enthält die Kohlenwasserstoffverbindung (d2) mindestens 60 mol-%, besonders bevorzugt mehr als 70 mol-% und insbesondere mehr als 80 mol % cycloaliphatische Kohlenwasserstoffverbindungen.

Neben den Treibmitteln (d1) und (d2) können weitere physikalische Treibmittel eingesetzt werden. Geeignet sind insbesondere Flüssigkeiten, welche gegenüber den eingesetzten Isocyanaten inert sind und Siedepunkte unter 100 °C, vorzugsweise unter 50 °C, bei Atmosphärendruck aufweisen, so dass sie unter dem Einfluss der exothermen Polyadditionsreaktion verdampfen. Beispiele sind Ether, wie Furan, Dimethylether und Diethylether, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon, Carbonsäurealkylester, wie Methylformiat, Dimethyloxalat und Ethylacetat und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Dichlormonofluormethan, Difluormethan, Trifluormethan, Difluorethan, Tetrafluorethan, Chlordifluorethane, 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethan, 2,2-Dichlor-2-fluorethan und Heptafluorpropan. Auch Gemische dieser niedrigsiedenden Flüssigkeiten untereinander und/oder mit anderen substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffen können verwendet werden. Vorzugsweise beträgt der Anteil an physikalischen Treibmittel, das nicht unter die Definition der Komponente (d1) oder (d2) fällt weniger als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 15 Gew.-%, mehr bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Treibmittelkomponente (d1) und (d2) sowie der weiteren physikalischen Treibmittel. Insbesondere wird neben den Treibmittelkomponenten (d1) und (d2) kein weiteres physikalisches Treibmittel eingesetzt.

Zu Treibmitteln, welche zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe verwendet werden, gehören darüber hinaus chemische Treibmittel. Diese reagieren mit Isocyanatgruppen unter Bildung von Kohlenstoffdioxid und im Falle von Ameisensäure zu Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid. Als chemische Treibmittel (d3) geeignet sind ferner organische

Carbonsäuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, und weitere carboxylgruppenhaltige Verbindungen mit < 6 Kohlenstoffatomen, sowie Wasser.

Vorzugsweise werden neben den Verbindungen (d1) keine halogenierten Kohlenwasserstoffe als Treibmittel eingesetzt. Vorzugsweise werden als chemische Treibmittel (d3) Wasser, Ameisensäure-Wasser-Mischungen oder Ameisensäure verwendet, besonders bevorzugte chemische Treibmittel sind Wasser oder Ameisensäure-Wasser-Mischungen, insbesondere Wasser-Ameisensäure-Mischungen mit einem Ameisensäuregehalt von > 70 Gew.% bezogen auf Treibmittel (d3), was zu verbesserten Deckschichthaftungen und störungsfreieren Schaumoberflächen unterhalb der unteren Deckschicht führt.

Wenn chemische Treibmittel (d3) eingesetzt werden, werden diese vorzugsweise zu weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (g) eingesetzt, vorzugsweise zu 0,5 bis 1,5 Gew.-%.

Erfindungsgemäß beträgt der molare Anteil von halogenierten Kohlenwasserstoffverbindungen (d1) 20 und 60 mol-%, vorzugsweise 25 bis 55 mol-% und besonders bevorzugt 30 bis 50 mol-% und der molare Anteil von Kohlenwasserstoffverbindung (d2) zwischen 40 und 80 mol-%, vorzugsweise 45 und 75 mol-% und besonders bevorzugt 50 bis 70 mol-%, jeweils bezogen auf den Gesamtgehalt der Treibmittel (d1) und (d2).

Die Treibmittel (d) werden vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, dass die Freischaumdichte der erhaltenen erfindungsgemäßen Polyisocyanat-basierten Hartschaumstoffe zwischen 10 und 100 g/L, vorzugsweise zwischen 20 und 75 g/L und insbesondere zwischen 30 und 50 g/L liegt.

Als Flammschutzmittel (e) können im Allgemeinen die aus dem Stand der Technik bekannten Flammschutzmittel verwendet werden. Geeignete Flammschutzmittel sind beispielsweise bromierte Ester, bromierte Ether (IxoI) oder bromierte Alkohole wie Dibromneopentylalkohol, Tribromneopentylalkohol und PHT-4-Diol, sowie chlorierte Phosphate wie Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2-chlorpropyl)phosphat (TCPP), Tris(1,3-dichlorpropyl)phosphat, Trikresylphosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat, Tetrakis-(2-chlorethyl)-ethylendiphosphat, Dimethylmethanphosphonat, Diethanolaminomethylphosphonsäurediethylester sowie handelsübliche halogenhaltige Flammschutzpolyole. Als weitere Phosphate oder Phosphonate können Diethylethanphosphonat (DEEP), Triethylphosphat (TEP), Dimethylpropylphosphonat (DMPP), Diphenylkresylphosphat (DPK) als flüssige Flammschutzmittel eingesetzt werden. Dabei werden Fa-

lammschutzmittel mit gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen sowohl der Komponente der Flammschutzmittel (e) als auch der Komponente (b) zugerechnet.

Außer den bereits genannten Flammschutzmitteln können auch anorganische oder organische
5 Flammschutzmittel, wie roter Phosphor, roten Phosphor enthaltende Zurichtungen, Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid, Arsenoxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat, Blähgraphit oder Cyanursäurederivate, wie z.B. Melamin, oder Mischungen aus mindestens zwei Flammschutzmitteln, wie z.B. Ammoniumpolyphosphaten und Melamin sowie gegebenenfalls Maisstärke oder Ammoniumpolyphosphat, Melamin, Blähgraphit und gegebenenfalls aromatische Polyester zum Flammfestmachen der Polyurethan-Hartschaumstoffe verwendet werden.
10

Bevorzugte Flammschutzmittel beinhalten kein Brom. Besonders bevorzugte Flammschutzmittel bestehen aus Atomen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Phosphor, Stickstoff, Sauerstoff und Chlor, spezieller aus der Gruppe bestehend aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Phosphor und Chlor.
15

Bevorzugte Flammschutzmittel weisen keine mit Isocyanatgruppen reaktive Gruppen auf. Vorzugsweise sind die Flammschutzmittel bei Raumtemperatur flüssig. Besonders bevorzugt sind TCPP, DEEP, TEP, DMPP und DPK sowie oligomere halogenfreie Flammschutzmittel, wie Fyrol® PNX (von der Firma ICL) und Levagard® 2000 (von der Firma Lanxess) und/oder einbaubare Flammschutzmittel auf Phosphorbasis, wie Veriquel® R-100 (von der Firma ICL) und Levagard® 2100 (von der Firma Lanxess), insbesondere TCPP und TEP, noch mehr bevorzugt TEP, welches im kontinuierlichen Verarbeitungsprozess zu störungsfreieren Schaumoberflächen unterhalb der unteren Deckschicht und im Brandfall zur verringerten Freisetzung ätzender Brandgase führt.
20
25

Im Allgemeinen beträgt der Anteil des Flammschutzmittels (e), 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (g).
30

Der Reaktionsmischung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe können gegebenenfalls noch weitere Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (f) zugesetzt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und bakteriostatisch wirkende Substanzen.
35

Als oberflächenaktive Substanzen kommen z.B. Verbindungen in Betracht, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Zellstruktur der Kunststoffe zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie die Natriumsalze von Ricinusölsulfaten oder von Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit 5 Amininen, z.B. ölsaures Diethylamin, stearinsaures Diethanolamin, ricinolsaures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z.B. Alkali- oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethandisulfonsäure und Ricinolsäure, Schaumstabilisatoren, wie Siloxanoxalkylen-Mischpolymerisate und andere Organopolysiloxane und Dimethylpolysiloxane. Zur Verbesserung der Emulgierwirkung, der Zellstruktur und/oder Stabilisierung des Schaumes eignen sich 10 ferner oligomere Acrylate mit Polyoxyalkylen- und Fluoralkanresten als Seitengruppen. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente (b), angewandt.

Als Schaumstabilisatoren können übliche Schaumstabilisatoren, beispielsweise solche auf Silikonbasis, wie Siloxanoxalkylen-Mischpolymerisate und anderen Organopolysiloxane verwendet 15 werden.

Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwerungsmittel, Mittel 20 zur Verbesserung des Abriebverhaltens in Anstrichfarben, Beschichtungsmittel usw. zu verstehen. Im Einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrysotil und Talkum, Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze, wie Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid und Zinksulfid, sowie 25 Glas u.a.. Vorzugsweise verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Copräzipitate aus Bariumsulfat und Aluminiumsilikat sowie natürliche und synthetische faserförmige Mineralien wie Wollastonit, Metall- und insbesondere Glasfasern verschiedener Länge, die gegebenenfalls geschichtet sein können. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Kohle, Melamin, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Ppropfpolymerisate sowie 30 Cellulosefasern, Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan-, Polyesterfasern auf der Grundlage von aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäureestern und insbesondere Kohlenstofffasern.

Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden und werden der Reaktionsmischung vorteilhafterweise in Mengen von 0,5 bis 50 Gew.- 35 %, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (a) bis (f), zugegeben, wobei jedoch der Gehalt an Matten, Vliesen und Geweben aus natürlichen und syn-

thetischen Fasern Werte bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (a) bis (f), erreichen kann.

Die Verbindungen (g) sind vorzugsweise bei einer Temperatur von 20 °C und einem Umgebungsdruck von 1 bar fließfähige Substanzen. Beispiele für Verbindungen (g) sind Carbonsäureester, wie niedere Alkanolester von Carbonsäuren eingesetzt, beispielsweise Fettsäureethylester oder bevorzugt Fettsäuremethylester, wie z.B. Methylcaproat, Methylcaprilat, Methylcaprat, Methyllaurat, Methylmyristat, Methylpalmitat, Methyloleat, Methylstearat, Methyllinoleat, Methylinolenat und deren Gemische, besonders bevorzugt Biodiesel.

Bevorzugt können außerdem Triglyceride, besonders bevorzugt Fette und Öle, als Verbindungen mit hydrophoben Gruppen (g) eingesetzt werden, beispielsweise Triglyceride, wie Rapsöl, Olivenöl, Maisöl, Palmöl, Kürbiskernöl, Sonnenblumenöl, Weizensamenöl, Sojabohnenöl, Kokosnussöl, Tallöl, Baumwollsaamenöl, Weintraubenkernöl, Aprikosenkernöl, Distelöl, Avocadoöl, Macadamiusöl, Pistazienöl, Mandelöl, Leinöl, Sesamöl, Haselnussöl, Erdnussöl, Walnussöl, Primelöl, Sanddornöl, Distelöl, Borretschsaamenöl, schwarzem Kümmelöl, Wildrosenöl, Talg, sowie Mischungen davon.

Erfindungsgemäß erfolgt die Herstellung der Polyurethanschaumstoffe durch Vermischen der Komponenten (a) bis (e) und, falls vorhanden (f) und (g), zu einer Reaktionsmischung. Zur Verringerung der Komplexität können auch Vormischungen hergestellt werden. Diese umfassen zumindest eine Isocyanatkomponente (A), enthaltend Polyisocyanate (a) und eine Polyolkomponente (B), enthaltend gegenüber Isocyanat reaktive Verbindungen (b). Isocyanatkomponente (A) und Polyolkomponente (B) können alle oder ein Teil der weiteren Komponenten (c) bis (g) ganz oder teilweise zugegeben werden, wobei aufgrund der hohen Reaktivität der Isocyanate in vielen Fällen die Komponenten (c) bis (g) zur Vermeidung von Nebenreaktionen häufig zur Polyolkomponente zugegeben werden. Insbesondere Treibmittel (d1) können aber auch der Isocyanatkomponente (A) beigemischt werden. Vorzugsweise werden die physikalischen Treibmittel (d1) und (d2) in einem extra Strom der Reaktionsmischung zugeführt und besonders bevorzugt die verbleibenden Komponenten (d) bis (g) der Polyolkomponente (B) zugegeben. Anschließend erfolgt ein Ausreagieren lassen der Reaktionsmischung zum Polyurethanschaumstoff. Dabei wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter einer Reaktionsmischung die Mischung der Isocyanate (a) und der gegenüber Isocyanat reaktiven Verbindungen (b) bei Reaktionsumsätzen kleiner 90 %, bezogen auf die Isocyanatgruppen, bezeichnet.

Dabei erfolgt die Vermischung der Komponenten zur Reaktionsmischung bei einem Isocyanatindex von 240 bis 1000, vorzugsweise bei 240 bis 800, bevorzugt bei 240 bis 600, besonders

bevorzugt bei 280 bis 500 und insbesondere bei 330 bis 400. Dabei werden die Ausgangskomponenten bei einer Temperatur von 15 bis 90 °C, vorzugsweise 20 bis 60 °C, insbesondere 20 bis 45 °C, gemischt. Das Reaktionsgemisch kann durch Mischen in Hoch- oder Niederdruck-Dosiermaschinen vermischt werden.

5

Die Reaktionsmischung kann zum Ausreagieren beispielsweise in eine Form eingebracht werden. Nach dieser Technologie werden z.B. diskontinuierliche Sandwichelemente hergestellt.

Die erfindungsgemäßen Hartschäume werden vorzugsweise auf kontinuierlich arbeitenden Doppelbandanlagen hergestellt. Dabei werden die Polyol- und Isocyanatkomponenten mit einer Hochdruckmaschine dosiert und in einem Mischkopf gemischt. Katalysatoren und/oder Treibmittel können zuvor mit separaten Pumpen in die Polyolmischung dosiert werden. Das Reaktionsgemisch wird kontinuierlich auf die untere Schicht aufgetragen. Die untere Schicht mit dem Reaktionsgemisch und die obere Deckschicht treten in das Doppelband ein, in dem das Reaktionsgemisch aufschäumt und aushärtet. Nach dem Verlassen des Doppelbandes wird der Endlosstrang in die gewünschten Abmessungen geschnitten. Auf diese Weise lassen sich Sandwichelemente mit metallischen Deckschichten oder mit flexiblen Deckschichten herstellen.

10
15

Als untere und obere Deckschichten, die gleich oder unterschiedlich sein können, können flexible oder starre Deckschichten verwendet werden, die üblicherweise im Doppelbandverfahren eingesetzt werden. Dazu gehören Metalldeckschichten wie Aluminium oder Stahl, Bitumen-deckschichten, Papier, Vliesstoffe, Kunststoffplatten wie Polystyrol, Kunststofffolien wie Polyethylenfolien oder Holzdeckschichten. Die Deckschichten können auch beschichtet werden, zum Beispiel mit einem herkömmlichen Lack oder einem Haftvermittler. Besonders bevorzugt werden Deckschichten eingesetzt, die diffusionsdicht gegenüber dem Zellgas des Polyurethanschaumstoffs sind.

20
25

Solche Verfahren sind bekannt und beispielsweise beschrieben im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 6.2.2 oder EP 2234732.

30

Schließlich ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Polyisocyanat-basierter Hartschaumstoff, erhältlich nach einem erfindungsgemäßen Verfahren und ein Polyurethan-Sandwichelement, enthaltend einen solchen erfindungsgemäßen Polyisocyanat-basierten Hartschaumstoff.

35

Ein erfindungsgemäßer Polyisocyanat-basierter Hartschaumstoff zeichnet sich durch hervorragende mechanische Eigenschaften, insbesondere eine hervorragende Druckfestigkeit sowie

hervorragend niedrige Wärmeleitfähigkeiten aus. Bei der Herstellung von Sandwichelementen, insbesondere im kontinuierlichen Doppelbandverfahren werden darüber hinaus Sandwichelemente mit einer hervorragenden Oberflächengüte des Polyisocyanat-basierten Hartschaumstoffs, insbesondere zur unteren Deckschicht, erhalten.

5

Im Folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen verdeutlicht werden:

Zur Herstellung der in Tabelle 1, 2 und 4 dargestellten Reaktionsmischungen, wurden die nachfolgenden Einsatzstoffe verwendet:

10

Polyole:

Polyesterol 1: Veresterungsprodukt aus Terephthalsäure, Ölsäure, Diethylenglycol und ethoxylierten Glycerin der Hydroxylzahl 535 mg KOH/g, mit einer Hydroxylzahl von 244 mg KOH/g und einem Gewichtsanteil an Ölsäure von 15 % im Endprodukt. Daraus ergibt sich ein Anteil an hydrophoben Gruppen am Gesamtgewicht des Polyesterols 1 von ca. 13,3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyesterols 1.

15

Polyesterol 2: Veresterungsprodukt aus Phtalsäureanhydrid, Diethylenglycol und Monoethylenglycol, mit einer Hydroxylzahl von 240 mg KOH/g und einem Gewichtsanteil von 0 % Ölsäure Endprodukt.

20

Polyesterol 3: Veresterungsprodukt aus Phtalsäureanhydrid, Sojaöl, und Diethylenglycol mit einer Hydroxylzahl von 194 mg KOH/g und einem Gewichtsanteil von 3,7 % Fettsäure im Endprodukt. Daraus ergibt sich ein Anteil an hydrophoben Gruppen am Gesamtgewicht des Polyesterols 3 von ca. 3,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyesterols 3.

25

Polyesterpolyol 4: Veresterungsprodukt aus Phtalsäureanhydrid, Glycerin, Ölsäure und Diethylenglycol mit einer Hydroxylzahl von 195 mg KOH/g und einem Gewichtsanteil von 3,7 % Ölsäure im Endprodukt. Daraus ergibt sich ein Anteil an hydrophoben Gruppen am Gesamtgewicht des Polyesterols 4 von ca. 3,3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyesterols 4.

30

Polyesterpolyol 5: Veresterungsprodukt aus Phtalsäureanhydrid, Monoethylenglycol und Diethylenglycol mit einer Hydroxylzahl von 215 mg KOH/g und einem Gewichtsanteil von 15,8 % Ölsäure im Endprodukt. Daraus ergibt sich ein Anteil an hydrophoben Gruppen am Gesamtgewicht des Polyesterols 5 von ca. 14,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyesterols 5.

35

Polyetherol 1: Polyethylenglycol mit einer Hydroxylzahl von 188 mg KOH/g

Flammschutzmittel:

5 TCPP: Tris(2-chlorisopropyl)phosphat mit einem Chlorgehalt von 32,5 Gew.% und einem Phosphorgehalt von 9,5 Gew.%.
TEP: Triethylphosphat mit einem Phosphorgehalt von 17 Gew.%

Schaumstabilisatoren:

10 Tegostab® B 8443: Silikonhaltiger Schaumstabilisator der Firma Evonik

Katalysatoren:

15 Katalysator A: Trimerisierungskatalysator bestehend aus 36,2 Gew.-% Kaliumformiat gelöst in 63,7 Gew.-% Monoethylenglycol
Katalysator B: Katalysator bestehend aus 23,1 Gew.-% Bis(2-dimethylaminoethyl)ether und 76,9 Gew.-% Dipropylenglycol.

Chemische Treibmittel:

20 Amasil 85 %: Ameisensäurelösung 85 Gew.% in Wasser

Physikalische Treibmittel:

Pentan S 80/20: Mischung aus 80 Gew.% n-Pentan und 20 Gew.% Isopentan
25 Cyclopentan 70: Mischung aus 70 Gew.% Cyclopentan und 30 Gew.% Isopentan
Cyclopentan 95: Mischung aus 95 Gew.% Cyclopentan und 5 Gew.% Isopentan

30 Solstice® LBA: 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen der Firma Honeywell

Opteon™ 1100: (Z)-1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-buten der Firma Chemours

35 Treibmittelmischung 1: Mischung aus 55,88 Gew.% Cyclopentan 70 und 44,12 Gew.% Solstice® LBA führt zu einer Treibmittelmischung, enthaltend ca. 70 mol % Cyclopentan 70.

Treibmittelmischung 2: Mischung aus 56,12 Gew.% Pentan S 80/20 und 43,88 Gew.% Solstice® LBA führt zu einer Treibmittelmischung, enthaltend ca. 70 mol % Pentan S 80/20.

Isocyanate:

Lupranat® M50: polymeres Methylendiphenyldiisocyanat (PMDI) der Firma BASF, mit einer Viskosität von ca. 550 mPa*s bei 25 °C.

5

Aus den oben genannten Einsatzstoffen wurden die in den Tabelle 1, 2 und 4 aufgezeigten Polyolkomponenten hergestellt und im Labor sowie auf einer Hochdruckmaschine im kontinuierlichen Doppelbandverfahren umgesetzt.

10 Laborverschäumung zum Einstellen identischer Dichten und Abbindezeiten (Gelzeiten):

Die in Tabelle 1 dargestellten Polyolkomponenten wurden durch Variation der physikalischen Treibmittel und Katalysator B auf identische Abbindezeiten von $53 \text{ s} \pm 2 \text{ s}$ und Becherschaumdichten von $44 \text{ kg/m}^3 \pm 2 \text{ kg/m}^3$ eingestellt. Die Menge an Katalysator A wurde so gewählt, dass die fertigen Schäume aller Einstellungen identische Konzentrationen enthielten. Die so eingestellten Polyolkomponenten wurden mit Lupranat® M50 in einem solchen Mischungsverhältnis zur Reaktion gebracht, dass die Kennzahl aller Einstellungen 330 ± 10 betrug. Auf diese Weise wurde 80 g Reaktionsgemisch in einem Pappbecher umgesetzt, indem die Mischung für 8 Sekunden intensiv mit einem Labor Rührer bei 1400 Umdrehungen/min vermischt wurde.

20

Die in Tabelle 2 dargestellten Polyolkomponenten wurden durch Variation der physikalischen Treibmittel und Katalysator B auf identische Abbindezeiten von $53 \text{ s} \pm 2 \text{ s}$ und Becherschaumdichten von $42 \text{ kg/m}^3 \pm 2 \text{ kg/m}^3$ eingestellt. Die Menge an Katalysator A wurde so gewählt, dass die fertigen Schäume aller Einstellungen identische Konzentrationen enthielten. Die so eingestellten Polyolkomponenten wurden mit Lupranat® M50 in einem solchen Mischungsverhältnis zur Reaktion gebracht, dass die Kennzahl aller Einstellungen 330 ± 10 betrug. Auf diese Weise wurde 80 g Reaktionsgemisch in einem Pappbecher umgesetzt, indem die Mischung für 8 Sekunden intensiv mit einem Labor Rührer bei 1400 Umdrehungen/min vermischt wurde.

25

Die in Tabelle 3 dargestellten Polyolkomponenten wurden durch Variation der physikalischen Treibmittel und Katalysator B auf identische Abbindezeiten von $53 \text{ s} \pm 2 \text{ s}$ und Becherschaumdichten von $42 \text{ kg/m}^3 \pm 2 \text{ kg/m}^3$ eingestellt. Die Menge an Katalysator A wurde so gewählt, dass die fertigen Schäume aller Einstellungen identische Konzentrationen enthielten. Die so eingestellten Polyolkomponenten wurden mit Lupranat® M50 in einem solchen Mischungsverhältnis zur Reaktion gebracht, dass die Kennzahl aller Einstellungen 210 ± 10 betrug. Auf diese Weise wurde 80 g Reaktionsgemisch in einem Pappbecher umgesetzt, indem die Mischung für 8 Sekunden intensiv mit einem Labor Rührer bei 1400 Umdrehungen/min vermischt wurde.

30

35

Die so auf vergleichbare Dichten und Abbindezeiten eingestellten Reaktionsmischungen wurden anschließend verwendet, um Hartschaumblöcke herzustellen, aus denen Prüfkörper für Wärmeleitfähigkeits- und Druckfestigkeitsmessungen entnommen wurden.

- 5 Zur Herstellung der Schaumblöcke für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen wurde 450 g Reaktionsgemisch in einem Pappbecher umgesetzt, indem die Mischung für 6 Sekunden intensiv mit einem Labor Rührer bei 1400 Umdrehungen/min vermischt wurde. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in eine oben geöffnete Kastenform mit den Maßen 150 mm x 120 mm x 120 mm überführt. Die Entnahme der Prüfkörper für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit den
10 Maßen 200 mm x 200 mm x 30 mm erfolgte stets mittig aus Schaumblock in Steigrichtung des Schaums.

Gemessen wurde die Wärmeleitfähigkeit mit einem Wärmeleitfähigkeitsmessgerät λ -Meter EP500e der Firma "Lambda Messtechnik GmbH Dresden" bei einer Mitteltemperatur von 23 °C.

- 15 Die in Tabelle 1 und 2 angegebenen Wärmeleitfähigkeitswerte sind Mittelwerte einer Doppelbestimmung von zwei Prüfkörpern aus zwei unterschiedlichen aber identisch hergestellten Schaumblöcken.

- Aus denselben Schaumblöcken wurden zusätzlich 9 Prüfkörper mit den Maßen 50 mm x 50 mm
20 x 50 mm zur Bestimmung der Druckfestigkeit nach DIN EN 826 entnommen. Die Entnahme erfolgte auch hier immer gleich. Von den 9 Prüfkörpern wurden 3 Prüfkörper so gedreht, dass die Prüfung entgegen der Steigrichtung des Schaums stattfand (Top). Von den 9 Prüfkörpern wurden 3 Prüfkörper so gedreht, dass die Prüfung senkrecht zur Steigrichtung des Schaums stattfand (in X-Richtung). Von den 9 Prüfkörpern wurden 3 Prüfkörper so gedreht, dass die Prü-
25 fung senkrecht zur Steigrichtung des Schaums stattfand (in Y-Richtung).

Die gemessenen 9 Druckfestigkeiten wurden anschließend gemittelt und als Werte (Druckfestigkeit 3D) in Tabelle 1 und 2 angegeben.

- 30 *Tabelle 1: Laborversuche mit Cyclopentan 70 / Solstice® LBA Mischungen*

	Beispiel	1	2	3	4	5	6 E
Polyol-Komponente	Polyesterpolyol 1 [Gewichtsteile]	61,1	45,8		61,1	45,8	
	Polyesterpolyol 2 [Gewichtsteile]	15,2	30,5	76,3	15,2	30,5	76,3

	Polyetherpolyol 1 [Gewichtsteile]	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8
	TCPP [Gewichtsteile]	12	12	12	12	12	12
	Tegostab B 8443 [Gewichtsteile]	2	2	2	2	2	2
Treibmittel-Komponente	Amasil 85 % [Gewichtsteile]	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
	Cyclopentan 70	X	X	X	0,0	0,0	0,0
	Treibmittelmischung 1	0,0	0,0	0,0	X	X	X
Eigenschaften	Hydrophobanteil in Komponenten (b) bis (g) [Gewichtsanteil]	8,1	6,1	0,0	8,1	6,1	0,0
	Wärmeleitfähigkeit [mW/m·K]	21,3	21,0	20,8	21,1	19,9	19,6
	Druckfestigkeit 3D [MPa]	X	X	X	0,174	0,182	0,193

E: Erfindungsgemäß, X: Verwendet

Tabelle 2: Laborversuche mit Pentan S 80/20 / Solstice® LBA Mischungen

	Beispiel	7	8	9	10	11
Polyol-Komponente	Polyesterpolyol 1 [Gewichtsteile]	76,3	53,4	22,9		
	Polyesterpolyol 2 [Gewichtsteile]		22,9	53,4	76,3	
	Polyesterpolyol 3 [Gewichtsteile]					76,3
	Polyetherpolyol 1 [Gewichtsteile]	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8
	TCPP [Gewichtsteile]	12	12	12	12	12
	Tegostab B 8443 [Gewichtsteile]	2	2	2	2	2
Treibmittel-Komponente	Amasil 85 % [Gewichtsteile]	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
	Pentan S 80/20	X	X	X	X	X
Eigenschaften	Hydrophobanteil in Komponenten (b) – (g) [Gewichtsanteil]	10,1	7,1	3,0	0	2,4

	Wärmeleitfähigkeit [mW/m·K]	22,2	21,9	21,7	21,3	21,3
	Druckfestigkeit 3D [MPa]	0,18 9	0,20 0	0,21 5	0,21 7	0,22 5

	Beispiel	12	13	14 E	15 E	16 E	17 E	18
Polyol- Komponen- te	Polyesterpolyol 1 [Ge- wichtsteile]	76,3	53,4	22,9				
	Polyesterpolyol 2 [Ge- wichtsteile]		22,9	53,4	76,3			
	Polyesterpolyol 3 [Ge- wichtsteile]					76,3		
	Polyesterpolyol 4 [Ge- wichtsteile]						76,3	
	Polyesterpolyol 5 [Ge- wichtsteile]							76,3
	Polyetherpolyol 1 [Ge- wichtsteile]	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8
	TCPP [Gewichtsteile]	12	12	12	12	12	12	12
	Tegostab B 8443 [Ge- wichtsteile]	2	2	2	2	2	2	2
Treibmittel- Komponen- te	Amasil 85 % [Gewichtstei- le]	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
	Treibmittelmischung 2	X	X	X	X	X	X	X
Eigen- schaften	Hydrophobanteil in Kom- ponenten (b) – (g) [Ge- wichtsanteil]	10,1	7,1	3,0	0,0	2,4	2,5	10,6
	Wärmeleitfähigkeit [mW/m·K]	22,0	21,6	21,2	20,7	20,8	20,7	22,1
	Druckfestigkeit 3D [MPa]	0,18 7	0,19 3	0,21 2	0,21 1	0,21 4	0,21 0	0,19 5

E: Erfindungsgemäß, X: Verwendet

Tabelle 3: Laborversuche mit Pentan S 80/20 / Solstice® LBA Mischungen bei Kennzahl 210

__Beispiel		19
Polyol-Komponente	Polyesterpolyol 1 [Gewichtsteile]	22,9
	Polyesterpolyol 2 [Gewichtsteile]	53,4
	Polyetherpolyol 1 [Gewichtsteile]	7,8
	TCPP [Gewichtsteile]	12
	Tegostab B 8443 [Gewichtsteile]	2
Treibmittel-Komponente	Amasil 85 % [Gewichtsteile]	1,9
	Treibmittelmischung 2	X
Eigenschaften	Hydrophobanteil in Komponenten (b) – (g) [Gewichtsanteil]	9,6
	Wärmeleitfähigkeit [mW/m·K]	22,3
	Druckfestigkeit 3D [MPa]	0,182

X: *Verwendet*

Aufgrund der geringeren Wärmeleitfähigkeit des Treibmittels Solstice® LBA im Vergleich zum Cyclopentan 70 und Pentan S 80/20, ist es nicht überraschend, dass auch die im Labor mit der
 5 Treibmittelmischung 1 und 2 hergestellten Schäume eine geringere Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Überraschenderweise zeigt sich jedoch, dass durch den Einsatz von Polyolkomponenten, welche einen geringeren Gehalt an hydrophoben Gruppen in den Komponenten (b) – (g) aufweisen, eine deutlich reduzierte Wärmeleitfähigkeit und eine deutlich verbesserte Druckfestigkeit der Laborschäume erzielt wird.

10

Eine Verschäumung der erfindungsgemäßen Polyolkomponente aus Beispiel 13 bei einer reduzierten Kennzahl von 210 (Beispiel 19), führt im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Beispielen, zu einer signifikanten Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit, sowie einer signifikanten Reduzierung der Druckfestigkeit des Schaums.

15

Kontinuierlich Herstellung von Sandwichelementen mittels des Doppelbandverfahrens:

Zusätzlich zu den Laborverschäumungen wurden 80 mm dicke Verbundelemente im Doppelbandverfahren hergestellt. Zur Herstellung wurden die nachfolgend aufgeführten, auf $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$
 20 temperierten Polyolkomponenten mit Lupranat® M50, welches ebenfalls auf $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert wurde, umgesetzt. Die Menge an Lupranat® M50 wurde stets so gewählt, dass alle hergestellten Hartschaumstoffe einen Isocyanatindex von 345 ± 10 aufwiesen.

Zur Herstellung der Verbundelemente diente als untere Deckschicht sowohl eine auf $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ beheizte, 0.05 mm dicke Aluminiumfolie, als auch ein auf $40 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ beheiztes, 0.5 mm dickes, beidseitig beschichtetes Aluminiumblech. Beide Deckschichten sind Industriestandards und werden auch im herkömmlichen kontinuierlichen Herstellprozess von Sandwichelementen eingesetzt. Die Temperatur des Doppelbandes betrug stets $60 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Zur Herstellung der 80 mm dicken Verbundelemente wurde die Menge an Katalysator B und des physikalischen Treibmittels so ausgewählt, dass die Gelzeit der Reaktionsmischung exakt 28 Sekunden sowie die Kontaktzeit der Reaktionsmischung mit dem Oberband exakt 23 Sekunden betrug und der Schaum eine Gesamtdichte von $38,0 \pm 1,5 \text{ g/l}$ aufwies.

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten, Druckfestigkeiten und Schaumoberflächen wurden nach erfolgreicher Einstellung der Schäumparameter, Probekörper der Länge 2,0 m und der Breite 1,25 m entnommen, aus denen die für die Prüfungen notwendigen Probekörper stets an identischen Stellen entnommen wurden.

Bestimmung der Druckfestigkeit der Sandwichschäume:

Nach Lagerung für 24 Stunden bei Normklima wurden aus den Probekörpern weitere Prüfkörper mit den Abmessungen 100 mm x 100 mm x Sandwichdicke mit Hilfe einer Bandsäge entnommen. Die Prüfkörper wurden an identischen Stellen, verteilt über die Breite des Elements (Links, Mitte, Rechts) entnommen und die Druckfestigkeit des Schaums entsprechend der Sandwichnorm DIN EN ISO 14509-A.2 nach EN 826 bestimmt.

Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten der Sandwichschäume:

Nach Lagerung für 24 Stunden bei Normklima wurden aus den Probekörpern weitere Prüfkörper mit den Abmessungen 200 mm x 200 mm x 30 mm entnommen. Die Entnahme erfolgte mittig zur Sandwichelementdicke und zur Sandwichelementbreite.

Gemessen wurde die Wärmeleitfähigkeit mit einem Wärmeleitfähigkeitsmessgerät λ -Meter EP500e der Firma Lambda Messtechnik GmbH Dresden bei einer Mitteltemperatur von $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Die in Tabelle 5 angegebenen Wärmeleitfähigkeitswerte sind Mittelwerte einer Doppelbestimmung von zwei Prüfkörpern

Beurteilung der Schaumoberfläche nach Abriss der unteren Deckschichten:

Nach mechanischer Entfernung der Aluminiumfolie und der Aluminiumbleche, auf welche das flüssige Reaktionsgemisch im Doppelbandverfahren direkt appliziert wird (untere Deckschicht)

wurden die Schaumoberflächen visuell beurteilt und bewertet, wobei Note 1 die beste Schaumoberfläche und Note 5 die schlechteste Schaumoberfläche darstellt:

Tabelle 4: Optische Beurteilung der Schaumqualität

	Aluminiumfolie	Profilblech
Note 1	Optisch einwandfrei (Samthaut)	Optisch einwandfrei (Samthaut)
Note 2	Kleine Schiebezonen	Kleine Schiebezonen
Note 3	Lunkertiefe: < 0,2 cm	Lunkertiefe: < 0,2 cm
Note 4	Lunkertiefe: 0,3 – 0,6 cm	Lunkertiefe: 0,3 – 0,6 cm
Note 5	Lunkertiefe: > 0,6 cm	Lunkertiefe: > 0,6 cm

5

Tabelle 5: Doppelbandversuche

	Beispiel	19	20	21	22	23	24
			E	E			E
Polyol- komponen- te	Polyesterpolyol 2 [Gewichtsteile]	63,7	63,7	63,7	63,7	63,7	63,7
	Polyetherpolyol 1 [Gewichtsteile]	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
	TCPP [Gewichtsteile]	25,3	25,3	25,3	25,3	25,3	25,3
	Tegostab B 8443 [Gewichtsteile]	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Treibmittel- komponen- te	Amasil 85 % [Gewichtsteile]	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
	Cyclopentan 95 [Gewichtsteile]	14,1	10,3	6,7	3,7	0	10,5
	Solstice® LBA [Gewichtsteile]	0	6,2	12,5	18,9	24,9	0
	Opteon™ 1100 [Gewichtsteile]	0	0	0	0	0	8,2
Anteil Solstice LBA	mol Solstice® LBA / (mol Solstice® LBA + mol Cyclopentan 95)*100 [%]	0	24,4	50,1	73,3	100	0
Anteil Opteon 1100	mol Opteon™ 1100 / (mol Opteon™ 1100 + mol Cyclopentan 95)*100 [%]	0	0	0	0	0	25,0
Eigenschaften	Anteil an hydrophoben Gruppen in den Komponenten (b) – (g) [Gewichtsanteil]	0	0	0	0	0	0

	Wärmeleitfähigkeit [mW/mK]	18,9	18,2	18,3	18,6	18,6	18,3
	Druckfestigkeit [MPa]	0,15	0,14	0,15	0,13	0,14	0,13
	Schaumqualität Unterseite Aluminiumfolie [1-5]	1	1	1	2	2	1
	Schaumqualität Unterseite Aluminiumblech [1-5]	2	2	2	3	3	2

	Beispiel	25	26 E	27	28	29	30 E
Polyol- komponen- te	Polyesterpolyol 1 [Gewicht- steile]			63,7		63,7	
	Polyesterpolyol 2 [Gewicht- steile]	63,7			63,7		
	Polyesterpolyol 3 [Gewicht- steile]		63,7				78
	Polyetherpolyol 1 [Gewicht- steile]	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	10
	TCPD [Gewichtsteile]	25,3	25,3	25,3	25,3	25,3	
	TEP [Gewichtsteile]						10
Treibmittel- komponen- te	Amasil 85 % [Gewichtsteile]	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
	Cyclopentan 95 [Gewichtstei- le]	3,5	10,3	10,3	0	0	11
	Pentan S 80/20 [Gewichtstei- le]		0	0	14,2	14,2	0
	Solstice® LBA [Gewichtsteile]		6,2	6,2	0	0	6,8
	Opteon™ 1100 [Gewichtstei- le]	24,7					0
Anteil Sol- stice LBA	mol Solstice® LBA / (mol Sol- stice® LBA + mol Cyclopen- tan 95)*100 [%]	0	24,4	24,4	0	0	24,6
Anteil Opteon 1100	mol Opteon™ 1100 / (mol Opteon™ 1100 + mol Cyclo- pentan 95)*100 [%]	75,1	0	0	0	0	0

Eigenschaften	Hydrophobanteil in Komponenten (b) – (g) [Gewichtsanteil]	0	2,0	8,5	0	8,5	2,4
	Wärmeleitfähigkeit [mW/mK]	18,7	18,2	19,0	20,3	21,0	18,2
	Druckfestigkeit [MPa]	0,14	0,15	0,09	0,17	0,13	0,14
		8	0	5	0	0	5
	Schaumqualität Unterseite Aluminiumfolie [1-6]	3	1	1	4	1	1
	Schaumqualität Unterseite Aluminiumblech [1-6]	4	2	2	5	2	1

E: Erfindungsgemäß

Bei Verwendung gleicher Mengen der identischen Treibmittelmischung zeigt sich, dass beim Einsatz der erfindungsgemäßen Polyolkomponenten mit einem geringen Anteil an hydrophoben Gruppen in Komponenten (b) – (g) (Beispiel 20, 26 und 30) auch im Doppelbandverfahren eine deutlich reduzierte Wärmeleitfähigkeit und erhöhte Druckfestigkeit der hergestellten Schäume, gegenüber Polyolkomponenten mit einem erhöhten Anteil an hydrophoben Gruppen in Komponenten (b) – (g) (Beispiel 27) erreicht wird. Überraschenderweise zeigen die Polyolkomponenten mit einem geringen Anteil an hydrophoben Gruppen in Komponenten (b) – (g) jedoch keine kontinuierliche Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit mit zunehmend höheren Anteilen an halogenierten Olefinen, gegenüber Cyclopentan 95. Es ergibt sich ein Minimum der Wärmeleitfähigkeiten, wenn der molare Anteil der halogenierten Olefine zum molaren Anteil an Cyclopentan 95 zwischen 20 und 55 mol % liegt. Eine weitere Erhöhung des molaren Anteils der halogenierten Olefine deutlich über 70 mol%, bevorzugt 65 mol-%, mehr bevorzugt 60 mol-% und insbesondere 55 mol %, führt in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polyolkomponenten überraschenderweise zu einer Erhöhung der Wärmeleitfähigkeiten, der hergestellten Schäume. Zusätzlich zeigt sich, dass ein höherer Anteil beider halogenierten Olefine über 70 mol%, eine Verschlechterung der Schaumqualitäten an der Unterseite bewirkt (Beispiel 22, 23 und 25). Auch in Kombination mit Pentan S80/20 zeigen die Polyolkomponenten mit einem geringen Anteil an hydrophoben Gruppen in Komponenten (b) – (g) eine deutlich verbesserte Wärmeleitfähigkeit gegenüber den nicht erfindungsgemäßen Polyolkomponenten (Beispiel 28 vs. Beispiel 29). Im Vergleich mit den nicht erfindungsgemäßen Reaktionsmischungen führt die Verwendung von Pentan S 80/20 jedoch zu signifikant schlechteren Wärmeleitfähigkeiten und Schaumqualitäten an der Unterseite der verschiedenen Deckschichten (Beispiel 28).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanurathartschaumstoff, bei dem man

- 5 a) aromatisches Polyisocyanat,
b) gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Verbindungen, enthaltend mindestens ein Polyetherol (b1) und/oder Polyesterol (b2), wobei der zahlenmittlere Gehalt an mit Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen der Komponente (b1) und (b2) mindestens 1,7 beträgt,
- 10 c) Katalysator,
d) Treibmittel,
e) Flammschutzmittel
f) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe und
g) gegebenenfalls Verbindungen mit aliphatischen hydrophoben Gruppen, die nicht unter die Definition der Verbindungen (a) bis (f) fallen
- 15

zu einer Reaktionsmischung vermischt und zum Polyisocyanurathartschaumstoff aushärten lässt, wobei

- 20 Treibmittel (d) mindestens eine aliphatische, halogenierte Kohlenwasserstoffverbindung (d1), aufgebaut aus 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, mindestens einem Wasserstoffatom und mindestens einem Fluor und/oder Chloratom und die Verbindung (d1) mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthält, und eine Kohlenwasserstoffverbindung mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen (d2) enthält und der molare Anteil von halogenerter Kohlenwasserstoffverbindung (d1) 20 und 60 mol% und der molare Anteil von Kohlenwasserstoffverbindung (d2) zwischen 40 und 80 mol-%, jeweils bezogen auf den Gesamtgehalt der Treibmittel (d1) und (d2), beträgt,
- 25

- und die Komponenten (b) bis (f) Verbindungen mit aliphatischen, hydrophoben Gruppen enthalten können und der Gehalt an aliphatischen, hydrophoben Gruppen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (g), 0 bis 4,0 Gew.-% beträgt und
- 30

die Vermischung zur Reaktionsmischung bei einem Isocyanatindex von mindestens 240 erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenwasserstoffverbindung (d2) mindestens 60 mol-% cycloaliphatische Kohlenwasserstoffverbindungen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kohlenwasserstoffverbindung (d2), enthält.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenwasserstoffverbindung (d2) ausgewählt ist aus Isomeren des Pentans.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die halogenierte Kohlenwasserstoffverbindung (d1) 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen ist.
- 10 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Treibmittel Ameisensäure umfasst.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator (c) mindestens einen Aminkatalysator mit tertiärer Amingruppe und mindestens einen Ammonium- oder Alkalimetallcarboxylatkatalysator enthält.
- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator (c) mindestens einen Aminkatalysator mit tertiärer Amingruppe und mindestens einen Ammonium- oder Alkalimetallcarboxylatkatalysator enthält.
- 20 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator (c) mindestens einen Aminkatalysator mit tertiärer Amingruppe ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Pentamethyldiethylentriamin und Bis(2-dimethylaminoethyl)ether und der mindestens einen Alkalimetallcarboxylatkatalysator ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Kaliumformiat, Kaliumacetat und Kalium-2-Ethylhexanoat.
- 25 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen mit mindestens einem mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatom (b) 0 bis 30 Gew.-% Polyetherol (b1) und 70 bis 100 Gew.-% Polyesterol (b2), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von Polyetherol (b1) und Polyesterol (b2) enthalten.
- 30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyetherpolyol (b1) das Umsetzungsprodukt eines 2 bis 4-funktionellen Startermoleküls mit Alkylenoxid, enthaltend Ethylenoxid, ist und eine Hydroxylzahl von 150 bis 300 mg KOH/g aufweist.
- 35 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyesterpolyol (b2) unter Einsatz von aromatischer Dicarbonsäure oder deren Derivate erhalten wurde.
- 40 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Flammenschutzmittel (e) ausschließlich halogenfreie Flammenschutzmittel eingesetzt werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsmischung auf eine sich kontinuierlich bewegende Deckschicht aufgebracht wird.
- 5 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftragung der Reaktionsmischung auf eine sich kontinuierlich bewegende Deckschicht in einer Doppelbandanlage zur Herstellung von Sandwichelementen erfolgt.
- 10 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung der Reaktionsmischung Vormischungen eingesetzt werden, die eine Isocyanatkomponente (A), enthaltend aromatisches Polyisocyanat (a), und eine Polyolkomponente (B), enthaltend gegenüber Isocyanat reaktive Verbindungen (b), umfassen, und alle oder ein Teil der weiteren Komponenten (c) bis (g) ganz oder teilweise einer der Komponenten (A) oder (B) zugegeben werden.
- 15 15. . Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass physikalische Treibmittel (d1) und (d2) in einem extra Strom der Reaktionsmischung zugeführt werden.
- 20 16. Polyisocyanurathartschaumstoff, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/067249

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08G 18/76</i> (2006.01)i; <i>B32B 5/20</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/06</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/40</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/42</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/48</i> (2006.01)i; <i>C08J 9/08</i> (2006.01)i; <i>C08J 9/14</i> (2006.01)i; <i>C08L 75/04</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/09</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/22</i> (2006.01)i		
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; B32B; C08J; C08L		
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.
A	WO 2019096763 A1 (COVESTRO DEUTSCHLAND AG [DE]) 23 May 2019 (2019-05-23) cited in the application tables 2,3	1-16
X	WO 2018218102 A1 (HONEYWELL INT INC [US]) 29 November 2018 (2018-11-29) cited in the application examples 1,2	1-16
X	WO 2016184433 A1 (HONEYWELL INT INC [US]; HUANG HENG [US]; CHEN RAYMOND [US]) 24 November 2016 (2016-11-24) cited in the application paragraph [0031]; example 2	1-16
X	WO 2019213463 A1 (CHEMOURS CO FC LLC [US]) 07 November 2019 (2019-11-07) page 37, lines 4-6; tables 1-3,5,12,13,15,16	1-16
X	US 2017369668 A1 (CHEN BENJAMIN BIN [US] ET AL) 28 December 2017 (2017-12-28) tables 9,10	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 17 September 2021		Date of mailing of the international search report 28 September 2021
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Lanz, Sandra Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/067249

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1561777 A2 (ARKEMA INC [US]) 10 August 2005 (2005-08-10) paragraph [0008]; table 5	1-16
A	WO 2015042300 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]) 26 March 2015 (2015-03-26) page 13, lines 20,21; examples 2,8,9	1-16
A	WO 2018093709 A1 (COVESTRO LLC [US]) 24 May 2018 (2018-05-24) paragraph [0051]; examples 2,4,6,7,9-10	1-16
A	WO 2013081809 A1 (DU PONT [US]) 06 June 2013 (2013-06-06) page 11, line 9; examples 7-9	1-16
A	WO 2009085857 A2 (DU PONT [US]; LOH GARY [US]; CREAZZO JOSEPH ANTHONY [US]) 09 July 2009 (2009-07-09) page 14, lines 16,17; examples 5,6	1-16
A	WO 2010019428 A1 (DU PONT [US]; LOH GARY [US]; CREAZZO JOSEPH ANTHONY [US]) 18 February 2010 (2010-02-18) page 6, lines 6,7; example 2	1-16
A	EP 3115401 A1 (HISENSE RONSHEN GD REFRIG CO [CN]) 11 January 2017 (2017-01-11) examples 2-4	1-16
A	DE 10227072 A1 (BASF AG [DE]) 24 December 2003 (2003-12-24) paragraph [0080]	1-16
A	CN 105968302 A (JIANGSU CHANGSHUN RES INST OF POLYMER MAT CO LTD) 28 September 2016 (2016-09-28) examples 4,11	1-16
A	US 2015210818 A1 (LOH GARY [US]) 30 July 2015 (2015-07-30) Voranol 490; Stepanol PS 2502-A in the examples 7-9 of document WO2013/081809; paragraphs [0028], [0029]	1-16
A	WO 2015021541 A1 (ENERLAB 2000 INC [CA]) 19 February 2015 (2015-02-19) PAPI 27 in the examples 7-9 of WO2013/081809, in the examples 5 and 6 of WO2009/085857 and in example 2 of WO2010/019428; page 23, lines 7-9	1-16
T	Shakun. "Wanhua Wannate PM-2010 Description Typical Component Properties" 14 September 2021 (2021-09-14), Retrieved from the Internet: https://www.shakunindustries.com/product/mdi-isocyanate/technical%20data%20sheet/polymeric/TDS%20Wanhua%20Wannate%20PM2010.pdf [retrieved on 2021-09-14] XP055841025 PM-2010 in the examples 2-4 of document EP3115401	1-16
E	WO 2021158649 A1 (CHEMOURS CO FC LLC [US]) 12 August 2021 (2021-08-12) page 20, lines 6-8; claim 33; table 2	1-16
E	WO 2021154626 A1 (DDP SPECIALTY ELECTRONIC MAT US LLC [US]) 05 August 2021 (2021-08-05) comparative example B	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/067249

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	Invista. "PROPERTIES AND SPECIFICATIONS Product Specifications Typical Properties HT 5502 Density -Temperature Data Terate HT 5502 Viscosity -Temperature Data" 2013, Retrieved from the Internet: https://www.steppan.com/products-markets/product/TE RATEHT5502.html [retrieved on 2021-09-16] XP055841637 the whole document	1-16
A	WO 9948943 A1 (ESSEX SPECIALTY PROD [US]) 30 September 1999 (1999-09-30) example 1	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2021/067249

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)				
WO	2019096763	A1	23 May 2019	EP	3710506	A1	23 September 2020				
				US	2020362088	A1	19 November 2020				
				WO	2019096763	A1	23 May 2019				
WO	2018218102	A1	29 November 2018	NONE							
WO	2016184433	A1	24 November 2016	CN	105440302	A	30 March 2016				
				WO	2016184433	A1	24 November 2016				
WO	2019213463	A1	07 November 2019	CA	3095635	A1	07 November 2019				
				CN	112074564	A	11 December 2020				
				EP	3788098	A1	10 March 2021				
				JP	2021523251	A	02 September 2021				
				KR	20210008372	A	21 January 2021				
				US	2021238378	A1	05 August 2021				
				WO	2019213463	A1	07 November 2019				
US	2017369668	A1	28 December 2017	NONE							
EP	1561777	A2	10 August 2005	BR	PI0405877	A	27 September 2005				
				CA	2490831	A1	09 August 2005				
				CN	1654523	A	17 August 2005				
				EP	1561777	A2	10 August 2005				
				JP	2005220345	A	18 August 2005				
				MX	PA05001546	A	10 August 2005				
				US	2005176830	A1	11 August 2005				
				WO	2015042300	A1	26 March 2015	CN	105683269	A	15 June 2016
WO	2015042300	A1	26 March 2015	EP	3046958	A1	27 July 2016				
				JP	2016531196	A	06 October 2016				
				RU	2016114439	A	24 October 2017				
				US	2016200889	A1	14 July 2016				
				WO	2015042300	A1	26 March 2015				
				WO	2018093709	A1	24 May 2018	US	2018134861	A1	17 May 2018
WO	2018093709	A1	24 May 2018	WO	2018093709	A1	24 May 2018				
				WO	2013081809	A1	06 June 2013				
WO	2013081809	A1	06 June 2013	AR	089048	A1	23 July 2014				
				AU	2012346370	A1	19 June 2014				
				BR	112014013174	A2	13 June 2017				
				CL	2014001424	A1	03 November 2014				
				CN	104066780	A	24 September 2014				
				EP	2785777	A1	08 October 2014				
				JP	2015502429	A	22 January 2015				
				KR	20140105797	A	02 September 2014				
				SG	11201402779U	A	27 June 2014				
				US	2014357747	A1	04 December 2014				
				WO	2013081809	A1	06 June 2013				
				WO	2009085857	A2	09 July 2009	AR	070677	A1	28 April 2010
				WO	2009085857	A2	09 July 2009	AU	2008343200	A1	09 July 2009
BR	PI0819469	A2	05 May 2015								
CA	2708274	A1	09 July 2009								
CA	2941021	A1	09 July 2009								
CA	2941024	A1	09 July 2009								
CA	3023927	A1	09 July 2009								
CN	101903435	A	01 December 2010								
EP	2222746	A2	01 September 2010								

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2021/067249

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
				EP 2567991 A2	13 March 2013
				EP 2567992 A2	13 March 2013
				EP 2567993 A2	13 March 2013
				EP 2567994 A2	13 March 2013
				ES 2548184 T3	14 October 2015
				ES 2551395 T3	18 November 2015
				ES 2553269 T3	07 December 2015
				ES 2559315 T3	11 February 2016
				ES 2560008 T3	17 February 2016
				JP 5703027 B2	15 April 2015
				JP 6033273 B2	30 November 2016
				JP 2011508020 A	10 March 2011
				JP 2015091973 A	14 May 2015
				KR 20100105681 A	29 September 2010
				KR 20150081454 A	14 July 2015
				KR 20160015399 A	12 February 2016
				US 2011218261 A1	08 September 2011
				WO 2009085857 A2	09 July 2009
WO	2010019428	A1	18 February 2010	AU 2009282260 A1	18 February 2010
				BR PI0912437 A2	05 January 2016
				CN 102124043 A	13 July 2011
				EP 2313450 A1	27 April 2011
				JP 2011530646 A	22 December 2011
				US 2011124758 A1	26 May 2011
				WO 2010019428 A1	18 February 2010
EP	3115401	A1	11 January 2017	EP 3115401 A1	11 January 2017
				US 2016369077 A1	22 December 2016
				WO 2015131340 A1	11 September 2015
DE	10227072	A1	24 December 2003	NONE	
CN	105968302	A	28 September 2016	NONE	
US	2015210818	A1	30 July 2015	CA 2937070 A1	30 July 2015
				CN 106062054 A	26 October 2016
				JP 2017508036 A	23 March 2017
				KR 20160113128 A	28 September 2016
				US 2015210818 A1	30 July 2015
				WO 2015112849 A1	30 July 2015
WO	2015021541	A1	19 February 2015	CA 2918686 A1	19 February 2015
				CN 105637036 A	01 June 2016
				EP 3033394 A1	22 June 2016
				US 2016194433 A1	07 July 2016
				WO 2015021541 A1	19 February 2015
WO	2021158649	A1	12 August 2021	NONE	
WO	2021154626	A1	05 August 2021	US 2021238375 A1	05 August 2021
				WO 2021154626 A1	05 August 2021
WO	9948943	A1	30 September 1999	AR 018787 A1	12 December 2001
				AT 310758 T	15 December 2005
				AU 2991499 A	18 October 1999
				BR 9908982 A	14 November 2000
				CA 2324359 A1	30 September 1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2021/067249

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		CN 1293684 A	02 May 2001
		DE 69928506 T2	13 July 2006
		EP 1064315 A1	03 January 2001
		ES 2251184 T3	16 April 2006
		JP 4510284 B2	21 July 2010
		JP 2002507642 A	12 March 2002
		KR 20010042043 A	25 May 2001
		TW 438829 B	07 June 2001
		US 5817860 A	06 October 1998
		US 5968995 A	19 October 1999
		WO 9948943 A1	30 September 1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2021/067249

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/76 B32B5/20 B32B27/06 C08G18/40 C08G18/42 C08G18/48 C08J9/08 C08J9/14 C08L75/04 C08G18/09 C08G18/22					
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC					
B. RECHERCHIERTER GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G B32B C08J C08L					
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.
A	WO 2019/096763 A1 (COVESTRO DEUTSCHLAND AG [DE]) 23. Mai 2019 (2019-05-23) in der Anmeldung erwähnt Tabellen 2,3 -----				1-16
X	WO 2018/218102 A1 (HONEYWELL INT INC [US]) 29. November 2018 (2018-11-29) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1,2 -----				1-16
X	WO 2016/184433 A1 (HONEYWELL INT INC [US]; HUANG HENG [US]; CHEN RAYMOND [US]) 24. November 2016 (2016-11-24) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0031]; Beispiel 2 -----				1-16
	-/--				
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie					
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" 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 17. September 2021			Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 28/09/2021		
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 Lanz, Sandra		

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2019/213463 A1 (CHEMOURS CO FC LLC [US]) 7. November 2019 (2019-11-07) Seite 37, Zeilen 4-6; Tabellen 1-3,5,12,13,15,16 -----	1-16
X	US 2017/369668 A1 (CHEN BENJAMIN BIN [US] ET AL) 28. Dezember 2017 (2017-12-28) Tabellen 9,10 -----	1-16
X	EP 1 561 777 A2 (ARKEMA INC [US]) 10. August 2005 (2005-08-10) Absatz [0008]; Tabelle 5 -----	1-16
A	WO 2015/042300 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]) 26. März 2015 (2015-03-26) Seite 13, Zeilen 20,21; Beispiele 2,8,9 -----	1-16
A	WO 2018/093709 A1 (COVESTRO LLC [US]) 24. Mai 2018 (2018-05-24) Absatz [0051]; Beispiele 2,4,6,7,9-10 -----	1-16
A	WO 2013/081809 A1 (DU PONT [US]) 6. Juni 2013 (2013-06-06) Seite 11, Zeile 9; Beispiele 7-9 -----	1-16
A	WO 2009/085857 A2 (DU PONT [US]; LOH GARY [US]; CREAZZO JOSEPH ANTHONY [US]) 9. Juli 2009 (2009-07-09) Seite 14, Zeilen 16,17; Beispiele 5,6 -----	1-16
A	WO 2010/019428 A1 (DU PONT [US]; LOH GARY [US]; CREAZZO JOSEPH ANTHONY [US]) 18. Februar 2010 (2010-02-18) Seite 6, Zeilen 6,7; Beispiel 2 -----	1-16
A	EP 3 115 401 A1 (HISENSE RONSHEN GD REFRIG CO [CN]) 11. Januar 2017 (2017-01-11) Beispiele 2-4 -----	1-16
A	DE 102 27 072 A1 (BASF AG [DE]) 24. Dezember 2003 (2003-12-24) Absatz [0080] -----	1-16
A	CN 105 968 302 A (JIANGSU CHANGSHUN RES INST OF POLYMER MAT CO LTD) 28. September 2016 (2016-09-28) Beispiele 4,11 -----	1-16
A	US 2015/210818 A1 (LOH GARY [US]) 30. Juli 2015 (2015-07-30) Voranol 490; Stepanpol PS 2502-A in den Beispielen 7-9 des Dokumentes WO2013/081809; Absätze [0028], [0029] -----	1-16
	-/--	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2015/021541 A1 (ENERLAB 2000 INC [CA]) 19. Februar 2015 (2015-02-19) PAPI 27 in den Beispielen 7-9 von WO2013/081809, in den Beispielen 5 und 6 von WO2009/085857 und im Beispiel 2 von WO2010/019428; Seite 23, Zeilen 7-9 -----	1-16
T	Shakun: "Wanhua Wannate PM-2010 Description Typical Component Properties", 14. September 2021 (2021-09-14), XP055841025, Gefunden im Internet: URL: https://www.shakunindustries.com/product/mdi-isocyanate/technical%20data%20sheet/polymeric/TDS%20Wanhua%20Wannate%20PM2010.pdf [gefunden am 2021-09-14] PM-2010 in den Beispielen 2-4 des Dokumentes EP3115401 -----	1-16
E	WO 2021/158649 A1 (CHEMOURS CO FC LLC [US]) 12. August 2021 (2021-08-12) Seite 20, Zeilen 6-8; Anspruch 33; Tabelle 2 -----	1-16
E	WO 2021/154626 A1 (DDP SPECIALTY ELECTRONIC MAT US LLC [US]) 5. August 2021 (2021-08-05) Vergleichsbeispiel B -----	1-16
T	Invista: "PROPERTIES AND SPECIFICATIONS Product Specifications Typical Properties HT 5502 Density -Temperature Data Terate HT 5502 Viscosity -Temperature Data", 2013, XP055841637, Gefunden im Internet: URL: https://www.stepan.com/products-markets/product/TERATEHT5502.html [gefunden am 2021-09-16] das ganze Dokument -----	1-16
A	WO 99/48943 A1 (ESSEX SPECIALTY PROD [US]) 30. September 1999 (1999-09-30) Beispiel 1 -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2021/067249

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2019096763 A1	23-05-2019	EP 3710506 A1 US 2020362088 A1 WO 2019096763 A1	23-09-2020 19-11-2020 23-05-2019
WO 2018218102 A1	29-11-2018	KEINE	
WO 2016184433 A1	24-11-2016	CN 105440302 A WO 2016184433 A1	30-03-2016 24-11-2016
WO 2019213463 A1	07-11-2019	CA 3095635 A1 CN 112074564 A EP 3788098 A1 JP 2021523251 A KR 20210008372 A US 2021238378 A1 WO 2019213463 A1	07-11-2019 11-12-2020 10-03-2021 02-09-2021 21-01-2021 05-08-2021 07-11-2019
US 2017369668 A1	28-12-2017	KEINE	
EP 1561777 A2	10-08-2005	BR PI0405877 A CA 2490831 A1 CN 1654523 A EP 1561777 A2 JP 2005220345 A MX PA05001546 A US 2005176830 A1	27-09-2005 09-08-2005 17-08-2005 10-08-2005 18-08-2005 10-08-2005 11-08-2005
WO 2015042300 A1	26-03-2015	CN 105683269 A EP 3046958 A1 JP 2016531196 A RU 2016114439 A US 2016200889 A1 WO 2015042300 A1	15-06-2016 27-07-2016 06-10-2016 24-10-2017 14-07-2016 26-03-2015
WO 2018093709 A1	24-05-2018	US 2018134861 A1 WO 2018093709 A1	17-05-2018 24-05-2018
WO 2013081809 A1	06-06-2013	AR 089048 A1 AU 2012346370 A1 BR 112014013174 A2 CL 2014001424 A1 CN 104066780 A EP 2785777 A1 JP 2015502429 A KR 20140105797 A SG 11201402779U A US 2014357747 A1 WO 2013081809 A1	23-07-2014 19-06-2014 13-06-2017 03-11-2014 24-09-2014 08-10-2014 22-01-2015 02-09-2014 27-06-2014 04-12-2014 06-06-2013
WO 2009085857 A2	09-07-2009	AR 070677 A1 AU 2008343200 A1 BR PI0819469 A2 CA 2708274 A1 CA 2941021 A1 CA 2941024 A1 CA 3023927 A1 CN 101903435 A EP 2222746 A2	28-04-2010 09-07-2009 05-05-2015 09-07-2009 09-07-2009 09-07-2009 09-07-2009 01-12-2010 01-09-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2021/067249

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		EP 2567991 A2	13-03-2013
		EP 2567992 A2	13-03-2013
		EP 2567993 A2	13-03-2013
		EP 2567994 A2	13-03-2013
		ES 2548184 T3	14-10-2015
		ES 2551395 T3	18-11-2015
		ES 2553269 T3	07-12-2015
		ES 2559315 T3	11-02-2016
		ES 2560008 T3	17-02-2016
		JP 5703027 B2	15-04-2015
		JP 6033273 B2	30-11-2016
		JP 2011508020 A	10-03-2011
		JP 2015091973 A	14-05-2015
		KR 20100105681 A	29-09-2010
		KR 20150081454 A	14-07-2015
		KR 20160015399 A	12-02-2016
		US 2011218261 A1	08-09-2011
		WO 2009085857 A2	09-07-2009

WO 2010019428 A1	18-02-2010	AU 2009282260 A1	18-02-2010
		BR PI0912437 A2	05-01-2016
		CN 102124043 A	13-07-2011
		EP 2313450 A1	27-04-2011
		JP 2011530646 A	22-12-2011
		US 2011124758 A1	26-05-2011
		WO 2010019428 A1	18-02-2010

EP 3115401 A1	11-01-2017	EP 3115401 A1	11-01-2017
		US 2016369077 A1	22-12-2016
		WO 2015131340 A1	11-09-2015

DE 10227072 A1	24-12-2003	KEINE	

CN 105968302 A	28-09-2016	KEINE	

US 2015210818 A1	30-07-2015	CA 2937070 A1	30-07-2015
		CN 106062054 A	26-10-2016
		JP 2017508036 A	23-03-2017
		KR 20160113128 A	28-09-2016
		US 2015210818 A1	30-07-2015
		WO 2015112849 A1	30-07-2015

WO 2015021541 A1	19-02-2015	CA 2918686 A1	19-02-2015
		CN 105637036 A	01-06-2016
		EP 3033394 A1	22-06-2016
		US 2016194433 A1	07-07-2016
		WO 2015021541 A1	19-02-2015

WO 2021158649 A1	12-08-2021	KEINE	

WO 2021154626 A1	05-08-2021	US 2021238375 A1	05-08-2021
		WO 2021154626 A1	05-08-2021

WO 9948943 A1	30-09-1999	AR 018787 A1	12-12-2001
		AT 310758 T	15-12-2005
		AU 2991499 A	18-10-1999
		BR 9908982 A	14-11-2000
		CA 2324359 A1	30-09-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2021/067249

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		CN 1293684 A	02-05-2001
		DE 69928506 T2	13-07-2006
		EP 1064315 A1	03-01-2001
		ES 2251184 T3	16-04-2006
		JP 4510284 B2	21-07-2010
		JP 2002507642 A	12-03-2002
		KR 20010042043 A	25-05-2001
		TW 438829 B	07-06-2001
		US 5817860 A	06-10-1998
		US 5968995 A	19-10-1999
		WO 9948943 A1	30-09-1999
