

(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
28. November 2013 (28.11.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/174745 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/38 (2006.01) *C08G 18/83* (2006.01)
C08G 18/82 (2006.01) *C08J 9/40* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/060238

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Mai 2013 (17.05.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12168902.0 22. Mai 2012 (22.05.2012) EP

(71) Anmelder: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**
[DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: **MEYER-AHRENS, Sven**; Alfred-Kubin-Str. 7,
51375 Leverkusen (DE). **LINDNER, Stefan**; Hansaring
93, 50670 Köln (DE). **KLESCZEWSKI, Bert**; Vor
Selkoren 16, 51069 Köln (DE).

(74) Anwalt: **BIP PATENTS**; c/o Bayer Intellectual Property
GmbH, Creative Campus Monheim, Alfred-Nobel-Str. 10,
40789 Monheim (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, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2013/174745 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLAME-PROTECTED POLYURETHANE FOAMS HAVING LOW BULK DENSITIES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FLAMMGESCHÜTZTEN POLYURETHANSCHAUMSTOFFEN MIT NIEDRIGEN ROHDICHTEN

(57) Abstract: The invention concerns a method for producing flame-protected polyurethane foams, the resulting flame-protected polyurethane foams having particularly low bulk densities.

(57) Zusammenfassung: Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten Polyurethanschaumstoffen, wobei die resultierenden flammgeschützten Polyurethanschaumstoffe besonders niedrige Rohdichten aufweisen.

Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten Polyurethanschaumstoffen mit niedrigen Rohdichten

Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten Polyurethanschaumstoffen, wobei die resultierenden flammgeschützten Polyurethanschaumstoffe besonders niedrige Rohdichten aufweisen.

SU-A 600151 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines modifizierten, schwer brennbaren Polyurethanschaumstoffes mit einer hohen mechanischen Festigkeit. Das Verfahren zeichnet sich durch Imprägnieren des elastischen Polyurethanschaums mit Wasserglas, Strecken des mit Wasserglas imprägnierten Polyurethanschaums mit einem Streckungsgrad von 10 – 50 % und anschließender Aushärtung aus. Die offenbarten imprägnierten, gehärteten Polyurethanschäume weisen Rohdichten von mehr als 90 kg/m³ auf und liegen damit deutlich über den in der Weischaumindustrie üblichen Rohdichten.

EP-A 0 152 491 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Verbundmaterialien, indem ein geschäumtes organisches Material, unter anderem auch Polyurethanschaum, mit einer wässrigen Suspension von unlöslichen Feststoff-Additiven, vorzugsweise Schicht-Mineralien imprägniert wird. Diese Materialien weisen einen erhöhten Flammenschutz auf. Die Imprägnierung mit Wasserglas wird nicht offenbart.

Es bestand ein Bedarf flammgeschützte Polyurethanschaumstoffe bereit zustellen, die sowohl besonders niedrige Rohdichten als auch gute Flammsechutzeigenschaften aufweisen. Diese Polyurethanschaumstoffe müssen die Anforderungen des Brandtests MVSS302 erfüllen.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten Polyurethanschaumstoffen, aus den Schritten

- 1) Herstellung eines Polyurethanweichschaumstoffs, vorzugsweise ein Polyurethanweich-Blockschaumstoff, erhältlich durch Reaktion von
- 30 Komponente A:
- A1 100 Gew.-Teile gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome aufweisende Verbindungen mit einer Hydroxyl-Zahl (OH-Zahl) gemäß DIN 53240 von 3 mg KOH/g bis 140 mg KOH/g,
 - A2.1 0,5 bis 25 Gew.-Teile Wasser (je 100 Gew.-Teile A1)
 - 35 A2.2 0 bis 25 Gew.-Teile (je 100 Gew.-Teile A1) physikalisches Treibmittel, vorzugsweise Kohlendioxid,
 - A3 0 bis 10 Gew.-Teile, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-Teile (je 100 Gew. Teile A1) gegebenenfalls gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome

aufweisende Verbindungen mit einer OH-Zahl von 140 mg KOH/g bis 900 mg KOH/g,

A4 0,05 bis 10 Gew.-Teile, bevorzugt 0,2 bis 4 Gew.-Teile (je 100 Gew.-Teile A1) Hilfs- und Zusatzstoffe wie

- 5
- a) Katalysatoren,
 - b) oberflächenaktive Zusatzstoffe,
 - c) Pigmente oder Flammschutzmittel, und

Komponente B:

10 B Di- und/oder Polyisocyanaten, vorzugsweise aromatischen Polyisocyanaten, wobei die Herstellung bei einer Kennzahl von 70 bis 120, bevorzugt von 75 bis 115 erfolgt, und

wobei sich die Gewichtsteilangaben der Komponenten A2 bis A4 auf 100 Gewichtsteile der Komponente A1 beziehen,

15 2) Imprägnierung des in Schritt 1) hergestellten Polyurethanweichschaumstoffs mit wässriger Natrium- und/oder Kaliumsilicatlösung, vorzugsweise Natriumsilicatlösung,

3) periodisches Zusammenpressen und/oder Walzen des aus Schritt 2) imprägnierten Polyurethanschaumstoffs, anschließend

20

4) Trocknung des nach Schritt 3) erhältlichen Polyurethanschaumstoffs.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Polyurethanschaumstoff.

25

In einer Ausführungsform der Erfindung weist der Polyurethanweichschaumstoff aus Schritt 1), vorzugsweise ein Polyurethanweich-Blockschaumstoff, eine Rohdichte von weniger als 25 kg/m^3 , bevorzugt weniger als 15 kg/m^3 , besonders bevorzugt weniger als 13 kg/m^3 auf.

30 Schritt 1

Die Herstellung der Polyurethanweichschaumstoffe, bevorzugt Polyurethanweich-Blockschaumstoffe auf Isocyanatbasis in Schritt 1 erfolgt nach bekannten Methoden. Die nachfolgend näher beschriebenen Komponenten können zur Herstellung der Polyurethanweichschaumstoffe eingesetzt werden.

35

Komponente A1

Verbindungen gemäß Komponente A1 sind Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einer Hydroxyl-Zahl (OH-Zahl) gemäß DIN 53240 von 3 mg KOH/g bis 140 mg KOH/g.

5

Die Herstellung der Verbindungen gemäß Komponente A1 erfolgt durch Addition von Alkylenoxiden an Starterverbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen. Diese Starterverbindungen weisen meist Funktionalitäten von 2 bis 8, vorzugsweise von 2 bis 6, besonders bevorzugt von 3 auf und sind vorzugsweise hydroxyfunktional. Beispiele für hydroxyfunktionelle Starterverbindungen sind Propylenglykol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Hexandiol, Pentandiol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, 1,12-Dodecandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Triethanolamin, Pentaerythrit, Sorbitol, Saccharose, Hydrochinon, Brenzcatechin, Resorcin, Bisphenol F, Bisphenol A, 1,3,5-Trihydroxybenzol, methylolgruppenhaltige Kondensate aus Formaldehyd und Phenol oder Melamin oder Harnstoff. Vorzugsweise wird als Starterverbindung Glycerin und/oder Trimethylolpropan eingesetzt.

Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid bzw. 2,3-Butylenoxid und Styroloxid. Bevorzugt werden Propylenoxid und Ethylenoxid dem Reaktionsgemisch einzeln, im Gemisch oder nacheinander zugeführt. Werden die Alkylenoxide nacheinander dosiert, so enthalten die hergestellten Produkte (Polyetherpolyole) Polyetherketten mit Blockstrukturen. Produkte mit Ethylenoxidendblöcken sind beispielsweise durch erhöhte Konzentrationen an primären Endgruppen gekennzeichnet, welche den Systemen eine vorteilhafte Isocyanatreaktivität verleihen.

Die Funktionalität der Polyetherpolyole wird durch die Funktionalität der zu der Herstellung der Polyetherpolyole eingesetzten Starterverbindungen bestimmt.

In einer Ausführungsform weist Komponente A1 einen Oxyethylengehalt von 0 bis 20 Gew.-% auf.

In einer weiteren Ausführungsform weist Komponente A1 einen Oxyethylengehalt von > 60 Gew.-%, bevorzugt > 70 Gew.-% auf.

35

In einer weiteren Ausführungsform weist Komponente A1 einen Oxyethylengehalt von 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 20 Gew.-% auf.

Es können auch Mischungen von Komponente A1 enthalten sein.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält Komponente A1 100 Gew.-Teile eines Polyetherpolyols mit einer OH-Zahl gemäß DIN 53240 von 3 mg KOH/g bis 140 mg KOH/g, einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise von 2 bis 6, besonders bevorzugt von 3 und einem Oxyethylengehalt von 0 bis 20 Gew.-%.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält Komponente A1

A1.1 mindestens ein Polyetherpolyol mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise von 2 bis 6, besonders bevorzugt von 3, einem Oxyethylengehalt von > 60 Gew.-%, bevorzugt > 70 Gew.-%, mehr als 50 % primäre OH-Gruppen, bevorzugt 75 bis 85 % primäre OH-Gruppen und einer OH-Zahl gemäß DIN 53240 von ≥ 10 mg KOH/g bis ≤ 112 mg KOH/g, bevorzugt von ≥ 25 mg KOH/g bis ≤ 45 mg KOH/g, und

15

A1.2.1 mindestens ein Polyetherpolyol mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise von 2 bis 6, besonders bevorzugt von 3, einem Oxyethylengehalt von 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 15 Gew.-%, weniger als 50 % primären OH-Gruppen, bevorzugt 30 bis 45 % primären OH-Gruppen und einer OH-Zahl gemäß DIN 53240 von ≥ 42 mg KOH/g bis ≤ 56 mg KOH/g, und/oder

20

A1.2.2 mindestens ein Polyetherpolyol mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise von 2 bis 6, besonders bevorzugt von 3, einem Oxyethylengehalt von 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, mehr als 50 % primären OH-Gruppen, bevorzugt 75 bis 95 % primären OH-Gruppen und einer OH-Zahl gemäß DIN 53240 von ≥ 28 mg KOH/g bis ≤ 35 mg KOH/g,

25

wobei sich die Gewichtsteilangaben der Komponenten A1.1, A1.2.1 und A1.2.2 auf 100 addieren.

30

Besonders bevorzugt enthält diese Ausführungsform die Komponente A1

A1.1 60 – 90 Gew.-Teile eines Polyetherpolyols mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise von 2 bis 6, besonders bevorzugt von 3, einem Oxyethylengehalt von > 60 Gew.-%, bevorzugt > 70 Gew.-%, mehr als 50 %

35

primäre OH-Gruppen, bevorzugt 75-85 % primäre OH-Gruppen und einer OH-Zahl gemäß DIN 53240 von ≥ 10 mg KOH/g bis ≤ 112 mg KOH/g, bevorzugt von ≥ 25 mg KOH/g bis ≤ 45 mg KOH/g, und

- 5 A1.2.1 10 – 40 Gew.-Teile eines Polyetherpolyols mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise von 2 bis 6, besonders bevorzugt von 3, einem Oxyethylengehalt von 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 15 Gew.-%, weniger als 50 % primären OH-Gruppen, bevorzugt 30 bis 45 % primären OH-Gruppen und einer OH-Zahl gemäß DIN 53240 von ≥ 42 mg KOH/g bis ≤ 56 mg KOH/g, und/oder
- 10 A1.2.2 10 – 40 Gew.-Teile eines Polyetherpolyols mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise von 2 bis 6, besonders bevorzugt von 3, einem Oxyethylengehalt von 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, mehr als 50 % primären OH-Gruppen, bevorzugt 75 bis 95 % primären OH-Gruppen und einer OH-Zahl gemäß DIN 53240 von ≥ 28 mg KOH/g bis ≤ 35 mg KOH/g
- 15

wobei sich die Gewichtsteilangaben der Komponenten A1.1, A1.2.1 und A1.2.2 auf 100 addieren.

20 In einer weiteren Ausführungsform können als Komponente A1 auch Polyethercarbonatpolyole eingesetzt werden, wie sie beispielsweise durch katalytische Umsetzung von Alkylenoxiden (Epoxiden) und Kohlendioxid in Anwesenheit von H-funktionellen Startersubstanzen erhältlich sind (siehe z.B. EP-A 2046861). Diese Polyethercarbonatpolyole haben im Allgemeinen eine Hydroxyl-Funktionalität von mindestens 1, bevorzugt von 2 bis 8, besonders bevorzugt von 2 bis 6 und ganz besonders bevorzugt von 2 bis 4. Die OH-Zahl beträgt bevorzugt von ≥ 3 mg

25 KOH/g bis ≤ 140 mg KOH/g, besonders bevorzugt von ≥ 10 mg KOH/g bis ≤ 112 mg KOH/g.

Komponente A1 kann auch Polymerpolyole enthalten, ein PHD-Polyol oder ein PIPA-Polyol. Polymerpolyole sind Polyole, die Anteile von durch radikalische Polymerisation geeigneter Monomere wie Styrol oder Acrylnitril in einem Basispolyol erzeugten festen Polymeren

30 enthalten. PHD (Polyharnstoffdispersion)-Polyole werden beispielsweise hergestellt durch in situ Polymerisation eines Isocyanats oder einer Isocyanat-Mischung mit einem Diamin und/oder Hydrazin in einem Polyol, vorzugsweise einem Polyetherpolyol. Vorzugsweise wird die PHD-Dispersion hergestellt durch Umsetzung einer Isocyanat-Mischung eingesetzt aus einer Mischung aus 75 bis 85 Gew.-% 2,4-Tolylendiisocyanat (2,4-TDI) und 15 bis 25 Gew.-% 2,6-

35 Tolylendiisocyanat (2,6-TDI) mit einem Diamin und/oder Hydrazin in einem Polyetherpolyol, vorzugsweise einem Polyetherpolyol hergestellt durch Alkoxylierung eines trifunktionellen Starters

(wie beispielsweise Glycerin und/oder Trimethylolpropan). Verfahren zur Herstellung von PHD-Dispersionen sind beispielsweise beschrieben in US 4,089,835 und US 4,260,530. Bei den PIPA-Polyolen handelt es sich um durch Polyisocyanat-Polyaddition mit Alkanolaminen-modifizierte Polyetherpolyole. PIPA-Polyole sind in GB 2 072 204 A, DE 31 03 757 A1 und US 4 374 209 A eingehend beschrieben.

Komponente A2.1

Als Komponente A2.1 wird Wasser in Mengen von 0,5 bis 25 Gew.-Teile (je 100 Gew.-Teile A1) eingesetzt.

10

Komponente A2.2

Als Komponente A2.2 wird ein physikalisches Treibmittel, vorzugsweise Kohlendioxid eingesetzt in Mengen von 0 bis 25 Gew.-Teile (je 100 Gew.-Teile A1).

15 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Wasser (Komponente A2.1) in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 1,5 bis 5,5 Gew.-Teilen (je 100 Gew.-Teile A1) und Kohlendioxid (Komponente A2.2) in Mengen von 0 bis 25 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 0 bis 4 Gew.-Teilen (je 100 Gew.-Teile A1) eingesetzt.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird Wasser (A2.1) in Mengen von mindestens 6 Gew.-Teilen (je 100 Gew.-Teile A1), besonders bevorzugt in Mengen von 6 bis 12 Gew.-Teilen (je 100 Gew.-Teile A1) eingesetzt und unter Druck gelöstes Kohlendioxid (A2.2) in einer Menge von mindestens 6 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt in Mengen von 6 bis 12 Gew.-Teilen (je 100 Gew.-Teile A1).

25

Komponente A3

Gegebenenfalls werden als Komponente A3 Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einer OH-Zahl von 140 mg KOH/g bis 900 mg KOH/g eingesetzt. Hierunter sind Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Thiolgruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen zu verstehen, vorzugsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die als Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel dienen. Diese Verbindungen weisen in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4, gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome auf. Beispielsweise können als Komponente A3 Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Sorbit und/oder Glycerin eingesetzt werden. Weitere Beispiele für Verbindungen gemäß Komponente A4 werden in EP-A 0 007 502, Seiten 16 - 17, beschrieben.

35

Komponente A4

Als Komponente A4 werden Hilfs- und Zusatzstoffe verwendet wie

- a) Katalysatoren (Aktivatoren),
- 5 b) oberflächenaktive Zusatzstoffe (Tenside), wie Emulgatoren und übliche Schaumstabilisatoren
- c) Additive wie Reaktionsverzögerer (z.B. sauer reagierende Stoffe wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide), Zellregler (wie beispielsweise Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane), Pigmente, Farbstoffe, Flammschutzmittel, (wie beispielsweise
- 10 Trikresylphosphat), Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher, fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen, Füllstoffe (wie beispielsweise Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß- oder Schlämme) und Trennmittel.

Diese gegebenenfalls mitzuverwendenden Hilfs- und Zusatzstoffe werden beispielsweise in der

15 EP-A 0 000 389, Seiten 18 - 21, beschrieben. Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden Hilfs- und Zusatzstoffen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Hilfs- und Zusatzstoffe sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von G. Oertel, Carl-Hanser-Verlag, München, 3. Auflage, 1993, z.B. auf den Seiten 104-127 beschrieben.

20

Als Katalysatoren werden bevorzugt aliphatische tertiäre Amine (beispielsweise Trimethylamin, Tetramethylbutandiamin), cycloaliphatische tertiäre Amine (beispielsweise 1,4-Diaza(2,2,2)bicyclooctan), aliphatische Aminoether (beispielsweise Dimethylaminoethylether und N,N,N-Trimethyl-N-hydroxyethyl-bisaminoethylether), cycloaliphatische Aminoether

25 (beispielsweise N-Ethylmorpholin), aliphatische Amidine, cycloaliphatische Amidine, Harnstoff, Derivate des Harnstoffs (wie beispielsweise Aminoalkylharnstoffe, siehe zum Beispiel EP-A 0 176 013, insbesondere (3-Dimethylaminopropylamin)-harnstoff) und Zinn-Katalysatoren (wie beispielsweise Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat, Zinnoctoat).

30 Als Katalysatoren werden besonders bevorzugt

- α) Harnstoff, Derivate des Harnstoffs und/oder
- β) Zinn-Katalysatoren, bevorzugt Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat, Zinnoctoat, besonders bevorzugt Zinnoctoat und/oder
- γ) tertiäre Amine (beispielsweise 1,4-Diaza(2,2,2)bicyclooctan), aliphatische Aminoether
- 35 (beispielsweise Dimethylaminoethylether).

Komponente B

Als Komponente B werden aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate eingesetzt, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise solche der

5 Formel (I)



in der

$n = 2 - 4$, vorzugsweise 2 -3,

und

10 Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 – 18, vorzugsweise 6 – 10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 – 15, vorzugsweise 6 – 13 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 – 15, vorzugsweise 8 – 13 C-Atomen bedeuten.

15 Beispielsweise handelt es sich um solche Polyisocyanate, wie sie in der EP-A 0 007 502, Seiten 7 – 8, beschrieben werden. Bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, sowie beliebige Gemische dieser Isomeren („TDI“); Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI") und

20 Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate ("modifizierte Polyisocyanate"), insbesondere solche modifizierten Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten. Vorzugsweise wird als Polyisocyanat mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe

25 bestehend aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'- und 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat („Mehrkern-MDI“) eingesetzt.

Die Kennzahl (Isocyanat Index) gibt das Verhältnis der tatsächlich eingesetzten Isocyanat-Menge zur stöchiometrischen, d.h. berechneten Isocyanat-Gruppen (NCO)-Menge an:

30

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

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe in Schritt 1 erfolgt bei einer

35 Kennzahl von 75 bis 120, vorzugsweise von 75 bis 115.

Durchführung des Verfahrens gemäß Schritt 1

Die Polyurethanschaumstoffe können nach verschiedenen Verfahren der Blockschaumstoffherstellung hergestellt werden. Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Reaktionskomponenten nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymer-
5 verfahren oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung gebracht, wobei man sich vorzugsweise maschineller Einrichtungen bedient wie sie in US 2 764 565 beschrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen, die auch erfindungsgemäß infrage kommen, werden im Vieweg und Höchtlen (Hrsg.): Kunststoff-Handbuch, Band VII, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, S. 121 bis 205 beschrieben.

10

Die Polyurethanweichschaumstoffe können auch in einem an sich bekannten kontinuierlichen Verfahren unter vermindertem Druck bei 700 mbar bis 900 mbar hergestellt werden, wie beispielsweise in „M. Clockaerts, R. Mortelmans *Variable Pressure Foaming in Continuous Slabstock Production*, Utech '94“ beschrieben.

15

Die Polyurethanweichschaumstoffe werden vorzugsweise durch kontinuierliche Blockverschäumung (siehe beispielsweise „Kunststoffhandbuch“, Band VII, Carl Hanser Verlag, München Wien, 3. Auflage 1993, S. 195) oder durch diskontinuierliche Schäumung in Kisten (siehe beispielsweise „Kunststoffhandbuch“, Band VII, Carl Hanser Verlag, München
20 Wien, 3. Auflage 1993, S. 203) hergestellt.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren angewandt auf Polyurethanweichschaumstoffe mit einer Rohdichte (auch als Raumgewicht bezeichnet) von weniger als 25 kg/m^3 , bevorzugt von weniger als 15 kg/m^3 , besonders bevorzugt von weniger
25 als 13 kg/m^3 .

Schritt 2

In Schritt 2 wird der in Schritt 1 hergestellte Polyurethanweichschaumstoff mit einer wässrigen Natrium- und/oder Kaliumsilicat-Lösung („Wasserglas“), vorzugsweise mit einer wässrigen
30 Natriumsilicat-Lösung imprägniert. Hierfür wird der Polyurethanweichschaum aus Schritt 1 vollständig in Wasserglas getaucht.

Als Wasserglas werden aus einer Schmelze erstarrte, glasartige, also amorphe, wasserlösliche Natrium- und Kaliumsilicate oder ihre wässrigen Lösungen bezeichnet. Die von der
35 Zusammensetzung der Gemenge abhängige, allgemeine Formel $M_2O \cdot n \text{ SiO}_2$ von technisch wichtigen Wassergläsern kann etwa im Bereich zwischen n gleich 1 bis 4 liegen, bevorzugt

zwischen 3 bis 4. Dabei kann M Natrium oder Kalium sein, Natrium ist bevorzugt. Vorzugsweise wird erfindungsgemäß eine wässrige Natriumsilikat-Lösung mit einem Feststoffanteil von 38,0 % und einem molaren Verhältnis von $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ von 3,4 in Schritt 2 eingesetzt.

5

Der Silicatlösung können auch bis zu 10 Gew.-% an sich bekannter, handelsüblicher, filmbildender Polymere auf organischer Basis in wässriger Dispersion wie z.B. Acrylatdispersionen oder Polyurethan-Dispersionen zugefügt werden. Acrylatdispersionen sind beispielsweise Reinacrylat-Dispersionen eines Copolymeren auf der Basis von Alkylacrylaten wie beispielsweise Butyl- und Methylmethacrylat, Ethyl- und Methylmethacrylat oder Dispersionen eines Copolymeren auf der Basis von Acrylsäureester und Vinylacetat. Polyurethan-Dispersionen sind beispielsweise anionische aliphatische Polyester-polyurethandispersionen, ionische/nichtionische Polycarbonatesterpolyurethan-Dispersionen oder aliphatische Polycarbonatesterpolyetherpolyurethan-Dispersionen. Diese Dispersionen weisen alle einen Feststoffgehalt zwischen 20 und 60 Gew.-% auf.

10
15

Schritt 3

Der in Schritt 2 erhaltene mit Wasserglas getränkte Weichschaum wird in einem Duo-Walzwerk, das aus zwei parallelen Walzen besteht, gewalzt. Durch Einstellung des Spaltabstandes zwischen den beiden parallelen Walzen bzw. durch wiederholen des Walzvorganges kann der gewünschte Tränkungsgrad gezielt eingestellt werden. Dieser wird so gewählt, dass nach Entfernung des in der Silicatlösung enthaltenen Wassers durch Trocknung die gewünschte End-Rohdichte des imprägnierten Schaumstoffes erreicht wird.

20

Schritt 4

Die Trocknung des nach Schritt 3 erhältlichen Polyurethanschaums erfolgt für 60 bis 120 h, bevorzugt für 65 bis 80 h bei einer Temperatur von 20 bis 30 °C, vorzugsweise bei 22 bis 27 °C und weiteren 2 bis 10 h, vorzugsweise 2-7h bei einer Temperatur von 80 bis 120 °C, vorzugsweise von 90-110 °C.

25
30

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanschäume zeichnen sich durch eine hohe Flammenschutzbeständigkeit gemäß MVSS 302 und durch eine Rohdichte von weniger als 85 kg/m³, bevorzugt weniger als 60 kg/m³, besonders bevorzugt weniger als 50 kg/m³ aus.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanschäume eine Rohdichte von $\leq 45 \text{ kg/m}^3$ und $\geq 38 \text{ kg/m}^3$ und eine hohen Flammenschutzbeständigkeit gemäß MVSS 302 auf.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weisen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanschäume eine Rohdichte von $\leq 30 \text{ kg/m}^3$ und $\geq 23 \text{ kg/m}^3$ und eine hohen Flammenschutzbeständigkeit gemäß MVSS 302 auf.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanschäume können unter anderem Verwendung in
10 der Bauindustrie, Automobilindustrie und/oder Möbelindustrie finden.

Beispiele

Komponente A1:

5 A1: Glycerin gestarteter Polyether mit ca. 10 Gew.-% Ethylenoxid und ca. 90 Gew.-% Propylenoxid als Mischblock, mit weniger als 50 % primären OH-Gruppen und einer OH-Zahl von 48 mg KOH/g

A1-1: Glycerin gestarteter Polyether mit ca. 72 Gew.-% Ethylenoxid und ca. 28 Gew.-% Propylenoxid, mehr als 50 % primären OH-Gruppen und einer OH-Zahl von 37 mg KOH/g

10 A1-2-1: Glycerin gestarteter Polyether mit ca. 10 Gew.-% Ethylenoxid und ca. 90 Gew.-% Propylenoxid als Mischblock, mit weniger als 50 % primären OH-Gruppen und einer OH-Zahl von 48 mg KOH/g

Komponente A2.1: Wasser

Komponente A2.2: unter Druck gelöstes Kohlendioxid

Komponente A4:

15 A4a-1: Aminaktivator 1: Niax® Catalyst A1

A4a-2: Aminaktivator 1: Dabco® 33 LV

A4a-3: Zinnkatalysator Addocat® SO

A4b-1: Silikonstabilisator Tegostab® B8232

A4b-2: Silikonstabilisator BF 2370

20

Komponente B:

B-1: TDI 80/20 (Gemisch aus 2,4- und 2,6-TDI im Gewichtsverhältnis 80 : 20 und mit einem NCO-Gehalt von 48 Gew.-%).

25 Natriumsilikat 38/40: wässrige Natriumsilikat Lösung mit einem Feststoffanteil von ca. 38,0 %, einer Dichte von 1,37 g/cm³ und einem molaren Verhältnis von SiO₂:Na₂O von 3,4 (Gewichtsverhältnis 3,3) der Firma Woellner GmbH & Co.KG, DE.

30 Die Bestimmung des molaren Anteils der primären OH-Gruppen erfolgt mittels ¹H-NMR Spektroskopie (Bruker DPX 400, Deuteriochloroform):

Zur Bestimmung des Gehaltes an primären OH-Gruppen wurden die Polyetherpolyol-Proben zunächst peracetyliert.

Dabei wurde folgendes Peracetylierungsgemisch angesetzt:

35 9,4 g Essigsäureanhydrid p.A.

1,6 g Essigsäure p.A.

100 ml Pyridin p.A.

Für die Peracetylierungsreaktion wurden 10 g Polyetherpolyol in einen 300 ml-Schliffenmeyerkolben eingewogen. Das Volumen an Peracetylierungsgemisch richtete sich nach der OH-Zahl des zu peracetylierenden Polyetherpolyols, wobei (jeweils bezogen auf 10 g Polyetherpolyol) die OH-Zahl des Polyetherpolyols aufgerundet wird auf die nächste 10er-
5 Stelle; Pro 10 mg KOH/g werden dann 10 ml an Peracetylierungsgemisch zugesetzt. Beispielsweise wurden der Probe von 10 g eines Polyetherpolyols mit einer OH-Zahl = 45,1 mg KOH/g entsprechend 50 ml Peracetylierungsgemisch zugesetzt.

Nach der Zugabe von Siedeperlen aus Glas wurde der Schliffenmeyerkolben mit einem
10 Steigrohr (Luftkühler) versehen und die Probe 75 min bei schwachem Rückfluss gekocht. Das Probengemisch wurde dann in einen 500 ml-Rundkolben überführt, und über einen Zeitraum von 30 min bei 80°C und 10 mbar (absolut) wurden flüchtige Bestandteile (im wesentlichen Pyridin, Essigsäure und überschüssiges Essigsäureanhydrid) abdestilliert. Der
15 Destillationsrückstand wurde anschließend dreimal mit je 100 ml Cyclohexan (alternativ wurde Toluol eingesetzt in den Fällen, in denen sich der Destillationsrückstand in Cyclohexan nicht löste) versetzt und flüchtige Bestandteile jeweils bei 15 min bei 80 °C und 400 mbar (absolut) entfernt. Anschließend wurden flüchtige Bestandteile der Probe eine Stunde bei 100 °C und 10 mbar (absolut) entfernt.

Zur Bestimmung der molaren Anteile an primären und sekundären OH-Endgruppen im
20 Polyethercarbonatpolyol wurde die so vorbereitete Probe in deuteriertem Chloroform gelöst und mittels ¹H-NMR (Firma Bruker, DPX 400, 400 MHz, Pulsprogramm zg30, Wartezeit d1: 10s, 64 Scans) untersucht. Die relevanten Resonanzen im ¹H-NMR (bezogen auf TMS = 0 ppm) sind wie folgt:

Methylsignal einer peracetylierten sekundären OH-Endgruppe: 2,04 ppm

25 Methylsignal einer peracetylierten primären OH-Endgruppe: 2,07 ppm

Der molare Anteil der sekundären und primären OH-Endgruppen ergibt sich dann wie folgt:

$$\text{Anteil sek. OH-Endgruppen (CH-OH)} = \frac{F(2,04)}{F(2,04) + F(2,07)} * 100 \% \quad \text{(III)}$$

$$\text{Anteil prim. OH-Endgruppen (CH}_2\text{-OH)} = \frac{F(2,07)}{F(2,04) + F(2,07)} * 100 \% \quad \text{(IV)}$$

30 In den Formeln (III) und (IV) steht F für Fläche der Resonanz bei 2,04 ppm bzw. 2,07 ppm.

Herstellung der Polyurethanschaumstoffe (Schritt 1)

Unter den für die Herstellung von Polyurethanschaumstoffen üblichen Verarbeitungsbedingungen werden die Ausgangskomponenten im Einstufenverfahren mittels Blockver-
35 schäumung verarbeitet. In der Tabelle 1 angegeben ist die Kennzahl der Verarbeitung (danach

ergibt sich die Menge an einzusetzender Menge an Komponente B im Verhältnis zu Komponente A).

Die Kennzahl (Isocyanat Index) gibt das Verhältnis der tatsächlich eingesetzten Isocyanat-Menge zur stöchiometrischen, d.h. berechneten Isocyanat-Gruppen (NCO)-Menge an:

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

Die Rohdichte wurde bestimmt gemäß DIN EN ISO 3386-1-98.

10

Die OH-Zahl wurde bestimmt gemäß DIN 53240.

Das Brandverhalten wurde gemäß MVSS302 ermittelt.

15 **Tabelle 1:** Polyurethanweichschaumstoffe: Rezepturen (Schritt 1)

Polyurethanschaum		1	2
A1	Gew.-Teile	100,0	
A1-1	Gew.-Teile		75
A1-2-1	Gew.-Teile		25
A2.1 (Wasser)	Gew.-Teile	4,3	6
A2.2 (CO ₂)	Gew.-Teile		6
A4a-1	Gew.-Teile	0,03	0,03
A4a-2	Gew.-Teile	0,10	0,10
A4a-3	Gew.-Teile	0,21	0,05
A4b-1	Gew.-Teile	1,2	
A4b-2	Gew.-Teile		1,5
B-1	Gew.-Teile	54,6	57,9
Kennzahl		110	90

Die gemäß Tabelle 1 hergestellten Polyurethanschäume wurden im 2. Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens in Wasserglas (Natriumsilikat 38/40) vollständig getränkt. Dafür wurde der Polyurethanweichschaum aus Schritt 1 in Stücke geschnitten und die Stücke vollständig in einem Bad mit Wasserglas (Natriumsilikat 38/40) getaucht. Dabei wurde der gesamte Schaum gleichmäßig mit Wasserglas getränkt.

20

In einem dritten Schritt wurde der in Schritt 2 erhaltene mit Wasserglas getränkte Weichschaum in einem Duo-Walzwerk (Wringer), das aus zwei parallelen Walzen besteht, gewalzt. Durch Einstellung des Spaltabstandes zwischen den beiden parallelen Walzen bzw. durch wiederholen des Walzvorganges kann der gewünschte Tränkungsgrad gezielt eingestellt werden.

Im vierten Schritt wurde der gewrungene Weichschaum 3 Tage bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend bei 100 °C für 4 h nachgetrocknet. Die Daten der so erhaltenen Schäume sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Imprägnierung des in Schritt 1 hergestellten Polyurethanweichschaums

		1x (Vgl.)	1 a	1 b	1 c	2a	2x (Vgl.)
Schaum vor Tränkung							
Gewicht	[g]	11,4	9,9	9,8	9,9	5,3	5,8
Rohdichte	[kg/m ³]	24,9	21,4	21,1	21,5	11,6	12,8
Schaum nach Walzen							
Gewicht	[g]	28,9	40,0	30,5	301,1	21,3	14,6
Rohdichte	[kg/m ³]	63,3	86,3	65,7	656,1	44,1	32,1
Schaum nach Walzen und Trocknen bei 25°C							
Gewicht	[g]	16,4	19,4	20,0	155,8	12,6	10,5
Rohdichte	[kg/m ³]	38,4	42,9	47,4	354,2	29,6	23,0
Schaum nach Walzen und Trocknen bei 25°C und nach Trocknen bei 100°C für 4 h							
Gewicht	[g]	16,0	19,0	18,4	46,2	11,6	10,4
Rohdichte	[kg/m ³]	37,6	42,0	43,6	105,0	27,3	22,8
Siliziumgehalt	%	5,3	8,9	8,7	14,6	10,1	8,2
Brandtest MVSS302	bestanden	nein	ja	ja	ja	ja	nein

Der Polyurethanschaum gemäß Zusammensetzung 1 besteht den Brandtest MVSS302 bei Rohdichten von 42 kg/m^3 nach der Imprägnierung. Der Polyurethanschaum gemäß Zusammensetzung 2 besteht den Brandtest MVSS302 bei Rohdichten von $27,3 \text{ kg/m}^3$ nach der Imprägnierung. Tabelle 2 zeigt, dass die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten

5 Schäume deutlich niedrigere Rohdichten und Gewichte aufweisen als die bislang bekannten mit Wasserglas imprägnierten Schäume.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten Polyurethanschaumstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren folgende Schritte enthält

- 5 Schritt 1) Herstellung eines Polyurethanweichschaumstoffs, erhältlich durch Reaktion von
Komponente A:
- A1 100 Gew.-Teile gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome
aufweisende Verbindungen mit einer Hydroxyl-Zahl (OH-Zahl) gemäß DIN 53240
von 3 mg KOH/g bis 140 mg,
 - 10 A2.1 0,5 bis 25 Gew.-Teile (je 100 Gew.-Teile A1) Wasser,
A2.2 0 bis 25 Gew.-Teile (je 100 Gew.-Teile A1) physikalisches Treibmittel,
 - A3 0 bis 10 Gew.-Teile (je 100 Gew. Teile A1) gegebenenfalls gegenüber Isocyanaten
reaktionsfähigen Wasserstoffatomen aufweisenden Verbindungen mit einer OH-
Zahl von 140 mg KOH/g bis 900 mg KOH/g,
 - 15 A4 0,05 bis 10 Gew.-Teile (je 100 Gew.-Teile A1) Hilfs- und Zusatzstoffe wie
 - a) Katalysatoren,
 - b) oberflächenaktive Zusatzstoffe,
 - c) Pigmente oder Flammschutzmittel, und

Komponente B:

- 20 B Di- oder Polyisocyanaten,
wobei die Herstellung bei einer Kennzahl von 75 bis 120 erfolgt, und
wobei sich die Gewichtsteilangaben der Komponenten A2 bis A4 auf 100 Gewichtsteile der
Komponente A1 beziehen;

- 25 Schritt 2) Imprägnierung des in Schritt 1) hergestellten Polyurethanweichschaumstoffs
mit wässriger Natrium- und/oder Kaliumsilicatlösung,

Schritt 3) periodisches Zusammenpressen und/oder Walzen des aus Schritt 2)
imprägnierten Polyurethanschaumstoffs, anschließend

30

- 4) Trocknung des nach Schritt 3) erhältlichen Polyurethanschaumstoffs.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A1

- 35 A1.1 mindestens ein Polyetherpolyol mit einer Funktionalität von 2 bis 8, einem
Oxyethylengehalt von > 60 Gew.-% primäre OH-Gruppen und einer OH-Zahl
gemäß DIN 53240 von ≥ 10 mg KOH/g bis ≤ 112 mg KOH/g, und

- A1.2.1 mindestens ein Polyetherpolyol mit einer Funktionalität von 2 bis 8, einem Oxyethylengehalt von 0 bis 30 Gew.-%, weniger als 50 % primären OH-Gruppen und einer OH-Zahl gemäß DIN 53240 von ≥ 42 mg KOH/g bis ≤ 56 mg KOH/g, und/oder
- 5 A1.2.2 mindestens ein Polyetherpolyol mit einer Funktionalität von 2 bis 8, einem Oxyethylengehalt von 0 bis 30 Gew.-%, mehr als 50 % primären OH-Gruppen und einer OH-Zahl gemäß DIN 53240 von ≥ 28 mg KOH/g bis ≤ 35 mg KOH/g,
- wobei sich die Gewichtsteilangaben der Komponenten A1.1, A1.2.1 und A1.2.2 auf 100
- 10 addieren,
- enthält.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A1 100 Gew.-Teile eines Polyetherpolyols mit einer OH-Zahl gemäß DIN 53240 von 3 mg KOH/g bis
- 15 140 mg KOH/g, einer Funktionalität von 2 bis 8, und einem Oxyethylengehalt von 0 bis 20 Gew.-% enthält.
4. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A1
- A1.1 60 – 90 Gew.-Teile eines Polyetherpolyols mit einer Funktionalität von 2 bis
- 20 8, einem Oxyethylengehalt von > 60 Gew.-%, mehr als 50 % primäre OH-Gruppen und einer OH-Zahl gemäß DIN 53240 von ≥ 10 mg KOH/g bis ≤ 112 mg KOH/g, und
- A1.2.1 10 – 40 Gew.-Teile eines Polyetherpolyols mit einer Funktionalität von 2 bis
- 25 8, einem Oxyethylengehalt von 0 bis 30 Gew.-%, weniger als 50 % primären OH-Gruppen und einer OH-Zahl gemäß DIN 53240 von ≥ 42 mg KOH/g bis ≤ 56 mg KOH/g, und/oder
- A1.2.2 10 – 40 Gew.-Teile eines Polyetherpolyols mit einer Funktionalität von 2 bis
- 30 8, einem Oxyethylengehalt von 0 bis 30 Gew.-%, mehr als 50 % primären OH-Gruppen und einer OH-Zahl gemäß DIN 53240 von ≥ 28 mg KOH/g bis ≤ 35 mg KOH/g
- wobei sich die Gewichtsteilangaben der Komponenten A1.1, A1.2.1 und A1.2.2 auf 100 addieren,
- enthält
- 35 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyurethanweich-Schaumstoff in Schritt 1 eine Rohdichte von weniger als 25 kg/m^3 aufweist.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyurethanweich-Schaumstoff in Schritt 1 eine Rohdichte von weniger als 15 kg/m^3 aufweist.
- 5 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyurethanschaumstoff nach Schritt 4 eine Rohdichte von weniger als 60 kg/m^3 aufweist.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyurethanschaumstoff nach Schritt 4 eine Rohdichte von $\leq 45 \text{ kg/m}^3$ und $\geq 38 \text{ kg/m}^3$ aufweist.
- 10
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyurethanschaumstoff nach Schritt 4 eine Rohdichte von $\leq 30 \text{ kg/m}^3$ und $\geq 23 \text{ kg/m}^3$ aufweist.
10. Polyurethanschaumstoffe erhältlich durch das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis
- 15 9.
11. Polyurethanschaumstoffe gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Rohdichte von weniger als 60 kg/m^3 aufweisen.
- 20 12. Polyurethanschaumstoffe gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Rohdichte von eine Rohdichte von $\leq 45 \text{ kg/m}^3$ und $\geq 38 \text{ kg/m}^3$ aufweisen.
13. Polyurethanschaumstoffe gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Rohdichte von eine Rohdichte von $\leq 30 \text{ kg/m}^3$ und $\geq 23 \text{ kg/m}^3$ aufweisen.
- 25
14. Verwendung der Polyurethanschaumstoffe gemäß Anspruch 10 in der Automobil-, Bau- und/oder Möbelindustrie
- 30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/060238

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/38 C08G18/82 C08G18/83 C08J9/40 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 152 491 A1 (BRADBURY JOHN ALBERT AVERY) 28 August 1985 (1985-08-28) page 5, lines 33-35 page 8, lines 19-24; claims 1,3	1-14
X	& SU 600 151 A1 (DEMENTEV ANATOLIJ G [SU]; SELIVERSTOV PAVEL; TARAKANOV OLEG G) 30 March 1978 (1978-03-30) column 1, lines 25-30 column 3, line 23 - column 4, line 16	1-14
X	& EP 0 465 891 A1 (BAYER AG [DE]) 15 January 1992 (1992-01-15) page 1, lines 1-2; example 2	10-14
A	claims 1,3 -----	1-9
<input 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	Date of mailing of the international search report	
10 June 2013	17/06/2013	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bezard, Stéphane	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/060238

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0152491	A1	NONE	28-08-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/060238

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G18/38 C08G18/82 C08G18/83 C08J9/40
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G C08J

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 152 491 A1 (BRADBURY JOHN ALBERT AVERY) 28. August 1985 (1985-08-28) Seite 5, Zeilen 33-35	1-14
X	& SU 600 151 A1 (DEMENTEV ANATOLIJ G [SU]; SELIVERSTOV PAVEL; TARAKANOV OLEG G) 30. März 1978 (1978-03-30) Spalte 1, Zeilen 25-30	1-14
X	& EP 0 465 891 A1 (BAYER AG [DE]) 15. Januar 1992 (1992-01-15) Spalte 3, Zeile 23 - Spalte 4, Zeile 16	10-14
A	Seite 1, Zeilen 1-2; Beispiel 2 Ansprüche 1,3 -----	1-9

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
10. Juni 2013	17/06/2013

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 Bezard, Stéphane
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/060238

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0152491	A1	28-08-1985	KEINE
