

(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  
31. Dezember 2014 (31.12.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2014/206679 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/48 (2006.01) C08G 18/32 (2006.01)  
C08G 18/66 (2006.01) C08G 18/40 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/061072

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. Mai 2014 (28.05.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
13174414.6 28. Juni 2013 (28.06.2013) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen  
(DE).

(72) Erfinder: DOROODIAN, Amir; Turm Str. 4/5, 49074  
Osnabrück (DE). HE, Yan; Grüner Weg 10, 49448  
Lemförde (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 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, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,  
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,  
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: HYDROLYSIS-RESISTANT POLYURETHANE MOULDING

(54) Bezeichnung : HYDROLYSEBESTÄNDIGE POLYURETHANFORMKÖRPER

(57) Abstract: The present invention relates to a process for producing polyurethane mouldings by mixing (a) organic polyisocyanates with (b) compounds having at least two isocyanate-reactive hydrogen atoms, containing polyesterol (b1) and at least one compound (b2), obtainable via alkoxylation of an aromatic starter molecule, (c) blowing agent, (d) catalyst, and (e) optionally other auxiliaries and/or additives to give a reaction mixture, charging to a mould and allowing completion of reaction to give a polyurethane moulding. The present invention further relates to polyurethane mouldings obtainable from a process of this type, and to the use of these mouldings as steering wheel, seat, armrest, and more particularly shoe sole.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanformkörpern bei dem man (a) organische Polyisocyanate mit (b) Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen, enthaltend Polyesterol (b1) und mindestens eine Verbindung (b2), erhältlich durch Alkoxylierung eines aromatischen Startermoleküls, (c) Treibmittel, (d) Katalysator, und (e) gegebenenfalls sonstigen Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe zu einer Reaktionsmischung vermischt, in eine Form gibt und zu einem Polyurethanformkörper ausreagieren lässt. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung Polyurethanformkörper, erhältlich nach einem solchen Verfahren sowie die Verwendung dieser Formkörper als Lenkrad, Sitz, Armlehne und insbesondere als Schuhsohle.



WO 2014/206679 A1

Hydrolysebeständige Polyurethanformkörper<sup>1</sup>

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanformkörpern mit einer Dichte von 150 bis 850 g/L bei dem man (a) organische Polyisocyanate mit (b) Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen, enthaltend Polyesterol (b1) und mindestens eine Verbindung (b2), erhältlich durch Alkoxylierung eines aromatischen Startermoleküls, (c) Treibmittel, (d) Katalysator, und (e) gegebenenfalls sonstigen
- 10 Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe zu einer Reaktionsmischung vermischt, in eine Form gibt und zu einem Polyurethanformkörper ausreagieren lässt. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung Polyurethanformkörper, erhältlich nach einem solchen Verfahren sowie die Verwendung dieser Formkörper als Lenkrad, Sitz, Armlehne und insbesondere als Schuhsohle.
- 15 Formkörper aus geschäumten Polyurethanen sind bekannt und können für verschiedenste Anwendungen eingesetzt werden. In den meisten Anwendungen werden diese auf Basis von Polyethern oder Polyesteren als Polyole hergestellt. Dabei weisen die Polyesterpolyurethane gegenüber den Polyetherpolyurethanen bessere mechanische Eigenschaften auf. Ferner zeigen die PESOL-Polyurethane (polyesterolbasieren Polyurethane) eine verbesserte Quellungsresistenz
- 20 gegenüber organischen Stoffen wie z.B. iso-Oktan. Diese Quellungsresistenz ist eine wichtige Forderung für Anwendung als Sicherheitsschuh und kann durch Polyetherpolyurethan nicht erfüllt werden. Nachteil der Polyesterpolyurethane ist das diese anfällig für Hydrolyse in feuchtwarmen Umfeld sind. Dabei sind vor allem Schaumstoffe aufgrund ihrer in Vergleich zum Volumen großen Oberfläche betroffen.
- 25 Üblicherweise werden zur Herstellung von Polyurethanen auf Basis von Polyesterolen Polyesterole eingesetzt, die durch Polykondensation von C4 bis C6 Dicarbonsäuren mit mehrfunktionalen Alkoholen erhalten werden. Diese Polyurethane haben aber den Nachteil, dass diese nur unzureichende Hydrolysestabilität aufweisen. Zur Verbesserung der Hydrolysestabilität von
- 30 Polyurethanen auf Basis von Polyesterolen werden beispielsweise diese C4 bis C6-Dicarbonsäuren durch hydrophobere Dicarbonsäuren ersetzt. So beschreibt US 2005124711 microcelluläre Polyesterpolyurethane die aus Polyesterolen, die ausgehend von dimeren Fettsäuren erhalten werden.
- 35 US 2011/0190406 beschreibt den Einsatz von Bisphenol A als Diol für die Herstellung von Polyesterolen und deren Einsatz bei der Herstellung von Schuhsohlen, die Hydrolyseeigenschaften der Schuhsohlen werden aber nicht diskutiert.
- 40 WO 2004/050735 beschreibt die Verwendung von Polyesterolen auf Basis von einer Kombination einer ortho Phthalsäure und einer Dicarbonsäure mit 8-12 Kohlenstoffatomen zur Verbesserung der Hydrolysestabilität.

Ein Nachteil dieser Polyester mit verbesserter Hydrolysestabilität ist, dass eingesetzten Rohstoffe teuer sind. Weiter werden die mechanischen Eigenschaften gegenüber Polyurethanen auf Basis klassischer Polyesterole, die durch Polykondensation von C4 bis C6 Dicarbonsäuren mit multifunktionellen Alkoholen erhalten werden, schlechter. Schließlich nimmt bei Ersatz der klassischen Polyesterole durch Lösungen gemäß US 2005124711 oder WO 2004/050735 durch deren geringere Polarität die iso-Oktan Quellung zu, wodurch diese Lösungen nur bedingt zur Herstellung von Sicherheitsschuhen geeignet sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, elastomere Polyurethanformkörper, insbesondere elastomere Polyurethanintegralschaumstoffe, auf Basis von Polyesterolen zu liefern, die eine verbesserte Hydrolysestabilität und hervorragende mechanische Eigenschaften aufweisen, die sich insbesondere als Sohlenmaterial für Sicherheitsschuhe eignen.

Die erfindungsgemäßen Aufgabe konnte gelöst werden durch einen elastomeren Polyurethanformkörper mit einer Dichte von 150 bis 850 g/L, herstellbar nach einem Verfahren, bei dem man (a) organische Polyisocyanate mit (b) Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen, enthaltend Polyesterol (b1) und mindestens eine Verbindung (b2), erhältlich durch Alkoxylierung eines aromatischen Startermoleküls, (c) Treibmittel, (d) Katalysator, und (e) gegebenenfalls sonstigen Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe zu einer Reaktionsmischung vermischt, in eine Form gibt und zu einem Polyurethanformkörper ausreagieren lässt.

Dabei handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Polyurethanformkörpern um elastomere Polyurethanschaumstoffe, vorzugsweise Polyurethanintegralschaumstoffe. Unter einen elastomeren Polyurethanschaumstoff sind im Rahmen dieser Erfindung Polyurethan-Schaumstoffe nach DIN 7726 zu verstehen, die nach kurzzeitiger Verformung um 50 % der Dicke nach DIN 53 577 nach 10 Minuten keine bleibende Verformung über 5 % ihrer Ausgangsdicke aufweisen. Als Polyurethanintegralschaumstoffe im Sinn der Erfindung werden Polyurethan-Schaumstoffe nach DIN 7726 mit einer Randzone, die bedingt durch den Formgebungsprozess eine höhere Dichte als der Kern aufweist, verstanden. Die über den Kern und die Randzone gemittelte Gesamtdichte liegt dabei zwischen 150 g/L und 850 g/L bevorzugt von 180 g/L bis 750 g/L, besonders bevorzugt 200 g/L bis 650 g/L.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffformkörper verwendeten organischen und/oder modifizierten Polyisocyanate (a) umfassen die aus dem Stand der Technik bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen zwei- oder mehrwertigen Isocyanate (Bestandteil a-1) sowie beliebige Mischungen daraus. Beispiele sind monomeres Metandiphenyldiisocyanat (MMDI), wie 4,4'-Metandiphenyldiisocyanat, 2,4'-Metandiphenyldiisocyanat, die Mischungen aus monomeren Metandiphenyldiisocyanaten und höherkernigen Homologen des Metandiphenyldiisocyanats (Polymer-MDI), Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) oder Mischungen der genannten Isocyanate.

Bevorzugt wird 4,4'-MDI verwendet. Das bevorzugt verwendete 4,4'-MDI kann 0 bis 20 Gew.-% 2,4' MDI und geringe Mengen, bis etwa 10 Gew.-%, allophanat- oder uretoniminmodifizierte Polyisocyanate enthalten. Es können auch geringe Mengen Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanat (Polymer-MDI) eingesetzt werden. Die Gesamtmenge dieser hochfunktionellen Polyisocyanate sollte 5 Gew.-% des eingesetzten Isocyanats nicht überschreiten.

Die Polyisocyanatkomponente (a) wird bevorzugt in Form von Polyisocyanatprepolymeren eingesetzt. Diese Polyisocyanatprepolymere sind erhältlich, indem vorstehend beschriebene Polyisocyanate (a-1), beispielsweise bei Temperaturen von 30 bis 100 °C, bevorzugt bei etwa 80 °C, mit Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen (a-2), zum Prepolymer umgesetzt werden.

Solche Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen (a-2) sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.1. Vorzugsweise werden dabei die unter b) beschriebenen Polyesterole eingesetzt.

Die Polyole (b) enthalten Polyesterole (b1) und mindestens eine Verbindung (b2), erhältlich durch Alkoxylierung eines aromatischen Startermoleküls. Als Polyesterole werden Polyesterole mit mindestens zwei gegen Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen eingesetzt. Vorzugsweise weisen Polyesterole ein zahlenmittleres Molekulargewicht von größer 450 g/mol, besonders bevorzugt von größer 500 bis kleiner 8.000 g/mol und insbesondere von 600 bis 3.500 g/mol und eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere von 2 bis 3, auf.

Polyesterpolyole (b1) können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können dabei sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander verwendet werden. Anstelle der freien Dicarbonsäuren können auch die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie z.B. Dicarbonsäureester von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Dicarbonsäureanhydride eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet werden Dicarbonsäuregemische aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure in Mengenverhältnissen von beispielsweise 20 bis 35 : 35 bis 50 : 20 bis 32 Gew.-Teilen, und insbesondere Adipinsäure. Beispiele für zwei und mehrwertige Alkohole, insbesondere Dirole sind: Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Glycerin und Trimethylolpropan. Vorzugsweise verwendet werden Ethandiol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol und 1,6-Hexandiol. Eingesetzt werden können ferner Polyesterpo-

lyole aus Lactonen, z.B.  $\epsilon$ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z.B.  $\omega$ -Hydroxycaprinsäure.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole (b1) können die organischen, z.B. aromatischen und vorzugsweise aliphatischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole katalysatorfrei oder vorzugsweise in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, zweckmäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgas, wie z.B. Stickstoff, Kohlenmonoxid, Helium, Argon u.a. in der Schmelze bei Temperaturen von 150 bis 250°C, vorzugsweise 180 bis 220°C, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, bis zu der gewünschten Säurezahl, die vorzugsweise kleiner als 10, besonders bevorzugt kleiner als 2 ist, polykondensiert werden. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird als Veresterungsgemisch bei den oben genannten Temperaturen bis zu einer Säurezahl von 80 bis 30, vorzugsweise 40 bis 30, unter Normaldruck und anschließend unter einem Druck von kleiner als 500 mbar, vorzugsweise 50 bis 150 mbar, polykondensiert. 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. Zur Herstellung der Polyesterpolyole werden die organischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole vorteilhafterweise im Molverhältnis von 1 :1 bis 1,8, vorzugsweise 1 :1,05 bis 1,2 polykondensiert.

Als Polyesterole (b1) eignen sich ferner polymermodifizierte Polyesterole, vorzugsweise Pflopf-Polyesterole. Hierbei handelt es sich um ein sogenanntes Polymerpolyesterol, welches üblicherweise einen Gehalt an, bevorzugt thermoplastischen, Polymeren von 5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, aufweist. Diese Polymerpolyesterole sind beispielsweise in WO 05/098763 und EP-A-250 351 beschrieben und werden üblicherweise durch radikalische Polymerisation von geeigneten olefinischen Monomeren, beispielsweise Styrol, Acrylnitril, (Meth)Acrylaten, (Meth)Acrylsäure und/oder Acrylamid, in einem als Pflopfgrundlage dienenden Polyesterol hergestellt. Die Seitenketten entstehen im Allgemeinen durch Übertragung der Radikale von wachsenden Polymerketten auf Polyesterole oder Polyetherole. Das Polymer-Polyesterol enthält neben dem Pflopfcopolymerisat überwiegend die Homopolymere der Olefine, dispergiert in unverändertem Polyesterol.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Monomere Acrylnitril, Styrol, bevorzugt Acrylnitril und Styrol verwendet. Die Monomere werden gegebenenfalls in Gegenwart weiterer Monomere, eines Makromers, d.h. eines ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Polyols, eines Moderators und unter Einsatz eines Radikal-Initiators, meist Azo- oder Peroxidverbindungen, in einem Polyesterol oder Polyetherol als kontinuierlicher Phase polymerisiert. Dieses Verfahren ist beispielsweise in DE 111 394, US 3 304 273, US 3 383 351, US 3 523 093, DE 1 152 536 und DE 1 152 537 beschrieben.

Während der radikalischen Polymerisation werden die Makromere mit in die Copolymerkette eingebaut. Dadurch bilden sich Blockcopolymeren mit einem Polyester- und einem Polyacrylnitril-styrol-Block, welche in der Grenzfläche von kontinuierlicher Phase und dispergierter Phase als Phasenvermittler wirken und das Agglomerieren der Polymerpolyesterolpartikel unterdrücken. Der Anteil der Makromere beträgt üblicherweise 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polymerpolyols eingesetzten Monomere.

Ist Polymerpolyesterol enthalten, liegt dies vorzugsweise zusammen mit weiteren Polyesterolen vor. Besonders bevorzugt ist der Anteil an Polymerpolyol größer als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (b). Die Polymerpolyesterole können beispielsweise, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (b), in einer Menge von 7 bis 90 Gew.-%, oder von 11 bis 80 Gew.-% enthalten sein.

Neben Polyesterolen (b1) werden Verbindung (b2), erhältlich durch Alkoxylierung eines aromatischen Startermoleküls, eingesetzt. Je nach Kettenlänge kann diese unter die Definition der polymeren Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen oder der Kettenverlängerer und gegebenenfalls der Vernetzungsmittel fallen. Als aromatisches Startermolekül geeignet sind dabei beispielsweise Phenylendiamin, 2,3-, 2,4- und 2,6-Toluyldiamin (TDA), 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diaminodiphenylmethan (MDA), polymerisches MDA, und Bisphenole.

Vorzugsweise weist das aromatische Startermolekül mindestens zwei Benzolringe auf und ist besonders bevorzugt ein Bisphenol oder ein Derivat eines Bisphenols. Dabei sind im Sinn der Erfindung unter Derivaten Verbindungen zu verstehen, bei denen Wasserstoffatome an aromatischen oder an aliphatischen C-Atomen durch Halogenatome oder Kohlenwasserstoffreste, wie Alkyl- oder Arylreste ersetzt werden. Diese Kohlenwasserstoffreste können unsubstituiert oder substituiert, beispielsweise durch Halogenatome, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphor sein. Diese können einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden.

Bisphenole umfassen Bisphenol A, Bisphenol AF, Bisphenol AP, Bisphenol BP, Bisphenol C, Bisphenol E, Bisphenol F, Bisphenol FL, Bisphenol G, Bisphenol M, Bisphenol P, Bisphenol PH, Bisphenol S, Bisphenol TMC und Bisphenol Z. Besonders bevorzugt werden Bisphenol A und/oder Bisphenol S und insbesondere Bisphenol A als aromatisches Startermolekül eingesetzt.

Die Verbindungen (b2) werden durch Alkoxylierung des Startermoleküls mit Alkylenoxiden erhalten. Beispielsweise können sie durch anionische Polymerisation der Startermoleküle mit Alkylenoxiden unter Einsatz von Alkalihydroxiden, wie z. B. Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Alkalialkoholaten, wie z. B. Natriummethylat, Natrium- oder Kaliummethylat oder Kaliumisopropylat als Katalysatoren erhalten werden. Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid

und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Vorzugsweise werden Ethylenoxid oder Propylenoxid, insbesondere Propylenoxyd als Alkylenoxid eingesetzt.

- 5 Die Alkoxylierungsprodukte eines aromatischen Startermoleküls können unverändert eingesetzt werden. Gegebenenfalls kann auch eine oder beide oder, falls vorhanden auch weitere, OH-Gruppen des Alkoxylierungsprodukts eines aromatischen Startermoleküls zur Erhöhung der Reaktivität zur Aminogruppe umgesetzt werden. Verbindungen, erhältlich durch Alkoxylierung eines aromatischen Startermoleküls, umfassen daher die direkt erhältlichen Alkylierungsproduk-  
10 te sowie die Umsetzungsprodukte dieser Alkylierungsprodukte zur Funktionalisierung der OH-Gruppen, beispielsweise die Umsetzungsprodukte zum Amin.

Erfindungsgemäße Verbindungen (b2), erhältlich durch Alkoxylierung eines aromatischen Startermoleküls, weisen vorzugsweise eine Hydroxylzahl von 80 bis 400 mg KOH/g, besonders  
15 bevorzugt 100 bis 320 mg KOH/g und insbesondere 120 bis 250 mg KOH/g auf. Alkoxylierungsprodukte von Bisphenol A als Starter mit Propylenoxyd werden unter dem Handelsnamen SynFac® von Milliken Chemical vertreiben. Dabei beträgt der Anteil der Komponente (b2), bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (b), vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 6 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 4 Gew.-%.

20 Neben Polyesterolen (b1) und Verbindung (b2), erhältlich durch Alkoxylierung eines aromatischen Startermoleküls, können auch weitere, in der Polyurethanchemie übliche Polyole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von größer 500 g/mol, beispielsweise Polyetherole, eingesetzt werden. Dabei beträgt aber der Anteil der weiteren Polyole vorzugsweise weniger als  
25 40 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-% weiter bevorzugt weniger als 5 Gew.-% und insbesondere 0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht an Polyesterolen (b) und den weiteren Polyolen.

Weiter können die Verbindungen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanat reaktiven Wasserstoff-  
30 atomen sogenannte Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel enthalten. Als Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel werden Substanzen mit einem Molekulargewicht von vorzugsweise kleiner 450 g/mol, besonders bevorzugt von 60 bis 400 g/mol verstanden, wobei Kettenverlängerer 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome und Vernetzungsmittel 3 gegenüber Isocyanat reaktive Wasserstoffatome aufweisen. Diese können  
35 bevorzugt einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten kleiner als 400, besonders bevorzugt von 60 bis 300 und insbesondere 60 bis 150 eingesetzt. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und Bis-(2-hydroxyethyl)-  
40 hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan, und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder

1,2-Propylenoxid und den vorgenannten Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle. Besonders bevorzugt werden als Kettenverlängerer (f) Monoethylenglycol, 1,4-Butandiol, Diethylenglycol, Glycerin oder Mischungen davon eingesetzt.

- 5 Sofern Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in Mengen von 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 50 Gew.-% und insbesondere 2 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente b), zum Einsatz.
- 10 Ferner sind bei der Herstellung von Polyurethanschaumstoffkörpern Treibmittel c) zugegen. Diese Treibmittel c) können Wasser enthalten. Als Treibmittel c) können neben Wasser noch zusätzlich allgemein bekannte chemisch und/oder physikalisch wirkende Verbindungen eingesetzt werden. Unter chemischen Treibmitteln versteht man Verbindungen, die durch Reaktion mit Isocyanat gasförmige Produkte bilden, wie beispielsweise Wasser oder Ameisensäure. Un-
- 15 ter physikalischen Treibmitteln versteht man Verbindungen, die in den Einsatzstoffen der Polyurethan-Herstellung gelöst oder emulgiert sind und unter den Bedingungen der Polyurethanbildung verdampfen. Dabei handelt es sich beispielsweise um Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, und andere Verbindungen, wie zum Beispiel perfluorierte Alkane, wie Perfluorhexan, Fluorchlorkohlenwasserstoffe, und Ether, Ester, Ketone, Acetale oder Mischungen
- 20 daraus, beispielsweise (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder Fluorkohlenwasserstoffe, wie Solkane<sup>®</sup> 365 mfc der Firma Solvay Fluorides LLC. In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Treibmittel eine Mischung enthaltend mindestens eines dieser Treibmittel und Wasser eingesetzt, insbesondere Wasser als alleiniges Treibmittel. Wird kein Wasser als Treibmittel eingesetzt, werden vorzugsweise ausschließlich physikalische
- 25 Treibmittel verwendet.

Der Gehalt an Wasser beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform von 0,1 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 1,2 Gew.-%, , bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) bis (e).

- 30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden der Umsetzung der Komponenten (a) bis (e) als zusätzliches Treibmittel Mikrohohlkugeln, die physikalisches Treibmittel enthalten, zugegeben. Die Mikrohohlkugeln können auch im Gemisch mit den vorstehend genannten Treibmitteln eingesetzt werden.

- 35 Die Mikrohohlkugeln bestehen üblicherweise aus einer Hülle aus thermoplastischem Polymer und sind im Kern mit einer flüssigen, niedrig siedenden Substanz auf Basis von Alkanen gefüllt. Die Herstellung solcher Mikrohohlkugeln ist beispielsweise in US 3 615 972 beschrieben. Die Mikrohohlkugeln weisen im Allgemeinen einen Durchmesser von 5 bis 50  $\mu\text{m}$  auf. Beispiele für geeignete Mikrohohlkugeln sind unter dem Handelsnamen Expancell<sup>®</sup> der Firma Akzo Nobel
- 40 erhältlich.

Die Mikrohohlkugeln werden im Allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten b), c) und f) zugesetzt.

Als Katalysatoren (d) zur Herstellung der Polyurethanschäume werden bevorzugt Verbindungen verwendet, welche die Reaktion der Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Iso-  
5 cyanaten reaktiven Wasserstoffatomen (b) mit den organischen, gegebenenfalls modifizierten Polyisocyanaten (a) stark beschleunigen. Genannt seien beispielsweise Amidine, wie 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin,  
10 N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexandiamin, Pentamethyldiethylentriamin, Tetramethyl-diaminoethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan und vorzugsweise 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und Alkanolaminverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und Dimethylethanolamin. Ebenso kommen in Betracht  
15 organische Metallverbindungen, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat, sowie Bismutcarboxylate, wie Bismut(III)-neodecanoat, Bismut-2-ethylhexanoat und Bismut-octanoat oder Mi-  
20 schungen davon. Die organischen Metallverbindungen können allein oder vorzugsweise in Kombination mit stark basischen Aminen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden als Katalysatoren (d) ausschließlich Aminkatalysatoren eingesetzt.

Vorzugsweise verwendet werden 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-% Katalysator bzw. Katalysatorkombination, bezogen auf das Gewicht der Komponente (b).  
25

Der Reaktionsmischung zur Herstellung der Polyurethanschäume können gegebenenfalls auch noch Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (e) zugegeben werden. Genannt seien beispielsweise Trennmittel, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Hydrolyseschutzmittel, geruchsabsorbierende  
30 Substanzen und fungistatische und/oder bakteriostatisch wirkende Substanzen.

Als geeignete Trennmittel seien beispielhaft genannt: Umsetzungsprodukte von Fettsäureestern mit Polyisocyanaten, Salze aus Aminogruppen enthaltenden Polysiloxanen und Fettsäuren, Salze aus gesättigten oder ungesättigten (cyclo)aliphatischen Carbonsäuren mit mindestens 8  
35 C-Atomen und tertiären Aminen sowie insbesondere innere Trennmittel, wie Carbonsäureester und/oder -amide, hergestellt durch Veresterung oder Amidierung einer Mischung aus Montansäure und mindestens einer aliphatischen Carbonsäure mit mindestens 10 C-Atomen mit mindestens difunktionellen Alkanolaminen, Polyolen und/oder Polyaminen mit Molekulargewichten von 60 bis 400 g/mol, wie beispielsweise in EP 153 639 offenbart, Gemischen aus organischen  
40 Aminen, Metallsalzen der Stearinsäure und organischen Mono- und/oder Dicarbonsäuren oder deren Anhydride, wie beispielsweise in DE-A-3 607 447 offenbart, oder Gemischen aus einer Iminoverbindung, dem Metallsalz einer Carbonsäure und gegebenenfalls einer Carbonsäure,

wie beispielsweise in US 4 764 537 offenbart. Vorzugsweise enthalten erfindungsgemäße Reaktionsmischungen keine weiteren Trennmittel.

Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwerungsmittel, Beschichtungsmittel usw. zu verstehen. Im Einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe, wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate, wie Antigorit, Bentonit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrisotil und Talkum, Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide, Zinkoxid und Eisenoxide, Metallsalze wie Kreide und Schwerspat, und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid, Zinksulfid sowie Glas u.a. Vorzugsweise verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Copräzipitate aus Bariumsulfat und Aluminiumsilikat. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Ruß, Melamin, Kolophonium, Cyclopentadienylharze und Ppropfpolymerisate sowie 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.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (a) bis (e), zugegeben.

Die Hydrolysestabilität von Polyesterpolyurethane kann durch die Zugabe von Additiven, wie Carbodiimiden, deutlich verbessert werden. Solche Materialien sind kommerziell unter Handelsnamen wie z.B. Elastostab™ oder Stabaxol™ erhältlich.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Ausgangskomponente (a) bis (e) in solchen Mengen miteinander vermischt, dass das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate (a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Komponenten (b) und (c) 1 : 0,8 bis 1 : 1,25, vorzugsweise 1 : 0,9 bis 1 : 1,15 beträgt. Dabei entspricht ein Verhältnis von 1 : 1 einem Isocyanatindex von 100. Unter dem Isocyanatindex wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung das stöchiometrische Verhältnis an Isocyanatgruppen zu mit Isocyanat reaktiven Gruppen, multipliziert mit 100, verstanden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Polyurethanformkörper, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Die erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffformkörper werden vorzugsweise nach dem one-shot-Verfahren mit Hilfe der Niederdruck- oder Hochdrucktechnik in geschlossenen, zweckmäßigerweise temperierten Formwerkzeugen hergestellt. Die Formwerkzeuge bestehen gewöhnlich aus Metall, z.B. Aluminium oder Stahl. Diese Verfahrensweisen werden beispielsweise beschrieben von Piechota und Röhr in "Integralschaumstoff", Carl-Hanser-Verlag, Mün-

chen, Wien, 1975, oder im „Kunststoff-handbuch“, Band 7, Polyurethane, 3. Auflage, 1993, Kapitel 7.

Die Ausgangskomponenten (a) bis (e) werden dazu vorzugsweise bei einer Temperatur von 15 bis 90 °C, besonders bevorzugt von 25 bis 55 °C gemischt und die Reaktionsmischung gegebenenfalls unter erhöhtem Druck in das Formwerkzeug eingebracht. Die Vermischung kann mechanisch mittels eines Rührers oder einer Rührschnecke oder unter hohem Druck im sogenannten Gegenstrominjektionsverfahren durchgeführt werden. Die Formwerkzeugtemperatur beträgt zweckmäßigerweise 20 bis 160 °C, vorzugsweise 30 bis 120 °C, besonders bevorzugt 30 bis 60 °C. Dabei wird im Rahmen der Erfindung die Mischung der Komponenten (a) bis (e) bei Reaktionsumsätzen kleiner 90 %, bezogen auf die Isocyanatgruppen, als Reaktionsmischung bezeichnet.

Die Menge der in das Formwerkzeug eingebrachten Reaktionsmischung wird so bemessen, dass die erhaltenen Formkörper, insbesondere Integralschaumstoff eine Dichte von vorzugsweise 150 g/L bis 850 g/L bevorzugt von 180 g/L bis 600 g/L, besonders bevorzugt 200 g/L bis 500 g/L und insbesondere 220 bis 400 g/L aufweisen. Die Verdichtungsgrade zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanintegralschaumstoffe liegen im Bereich von 1,1 bis 8,5, vorzugsweise von 1,6 bis 7,0.

Die erfindungsgemäßen Polyurethanformkörper werden vorzugsweise als Schuhsohle und besonders bevorzugt als (Zwischen-)Sohle, zum Beispiel für Straßenschuhe, Sportschuhe, Sandalen und Stiefel eingesetzt. Insbesondere werden die erfindungsgemäßen Polyurethanintegralschaumstoffe als Zwischensohle für Sportschuhe oder als Sohlenmaterial hochhackige Damenschuhe eingesetzt. Weiter können erfindungsgemäße Polyurethanschaumstoffe im Innenbereich von Verkehrsmitteln beispielsweise in Autos als Lenkräder, Kopfstützen oder Schaltknöpfe oder als Stuhlarmlehnen verwendet. Weitere Verwendungsmöglichkeiten sind als Armlehne für Stühle oder als Motorradsitze.

Im Folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen verdeutlicht werden.

#### Beispiele

Folgende Verbindungen wurden eingesetzt:

- Iso1: Isocyanat-Prepolymer auf Basis von 4.4'-MDI und ca. 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Prepolymerherstellung eingesetzten Isocyanatecarbodiimid-modifiziertes und einem Gemisch von Polyesterolen mit einer gemittelten Funktionalität von 2,21 und einer OHZ von 38 mg KOH/g auf Basis von Adipinsäure, Monoethylenglycol, Diethylenglycol und Glycerin und Diisotridecylphthalat als Zusatzmittel mit einem Isocyanatgehalt von 16,5 Gew.-%
- Iso2: Isocyanat-Prepolymer mit einem Isocyanatgehalt von 18,9 Gew.-% auf Basis von 4.4'-MDI und ca. 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Prepolymer-

herstellung eingesetzten Isocyanate, carbodiimidmodifiziertem MDI und Polyesterol mit einer Funktionalität von 2,0 und einer OHZ von 56 mg KOH/g, erhältlich durch Polykondensation von Adipinsäure, MEG und Butandiolite ergänzen.

- 5 Polyol1: Polyesterol auf Basis von Adipinsäure, Monoethylenglycol, Diethylenglykol und Glycerin mit einer OH-Zahl von 56 mg KOH/g
- Polyol2: Polyethyleneglykol mit einer OH-Zahl von 375 mg KOH/g
- KV 1: Monoethylenglycol
- KV 2: 1,4-di-(betahydroxypropyl)-bisphenol A
- KV3: 1-(betahydroxyethyl)-4-((2-hydroxyethoxy)ethyl) bisphenol A (Pluriol® BP 30 E)
- 10 Kat1: Triethylendiamin in Monoethylenglykol (33 Gew.-%)
- Zusatz1: 10,10'-OXYBISPHENOXYARSIN
- Zusatz 2: TRI 2-CHLORISOPROPYLPHOSPHAT
- Zusatz 3: quarternäres Amoniumethosulfat (20 Gew.-%) in Monoethylenglycol
- Zusatz 4: Polysiloxan
- 15 Zusatz 5: Ethoxyliertes Glycerin, OH-Zahl 270 mg KOH/g

Gemäß Tabelle 1 wurden die Einsatzstoffe vermischt und in eine geschlossene Form mit den Abmessungen 20cm x 20 cm x 1 cm gegeben. Alle Mengenangaben in Tabelle 1 zu den Ausgangssubstanzen sind Gewichtsteile. Der Isocyanatindex beträgt in allen Beispielen und Vergleichsbeispielen 100. Die erhaltenen Prüfplatten wurden 2 Tage bei unter Normklima konditioniert, bevor die mechanische Charakterisierung erfolgte. Dabei wurde die Härte, die Rückprallelastizität nach DIN 53512, die Weiterreißfestigkeit nach DIN ISO 34-1,A, die Zugfestigkeit nach DIN 53504 und die Bruchdehnung nach DIN 53543 bestimmt. Zur Bestimmung der Hydrolyseeigenschaften wurden die Probekörper gemäß DIN 53543 bei 70°C und 95% relativer Luftfeuchte gelagert und die Zugfestigkeit bzw. die Bruchdehnung der Probe nach 7, 14, 21 bzw. 28 Tagen Hydrolysealterung gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

	Vergleich 1	Beispiel 1	Vergleich 2	Beispiel 2	Vergleich 3
Polyol 1	88,40	88,40	86,83	86,83	86,83
Polyol 2	2,00	2,00	0,00	0,00	0,00
KV 1	4,00	4,00	8,88	8,88	8,88
KV 2	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00
KV3					2,00
Kat 1	1,6	1,6	1,00	1,00	1,00
Zusatz1	0,93	0,93			
Zusatz2	4,42	4,42			
Zusatz3	1,04	1,04			
Zusatz4	0,75	0,75	0,40	0,40	0,40
Zusatz5	2	2	2,49	2,49	2,49
Wasser	0,45	0,45	0,4	0,4	0,4

Iso	Iso 1	Iso 1	Iso 2	Iso 2	Iso 2
Massenverhältnis	100:81,7	100:83	100:96	100:96,5	100:96,3
Eigenschaften:					
Dichte (g/L)	500	500	500	500	500
Härte (Shore A)	21	21	60	60	60
Rückprallelastizität (%)	43	41	46	42	40
Weiterreißfestigkeit (N/mm)	3,6	2,9	11,9	12,3	12
Zugfestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	4,3	3,8	6,6	5,4	6,4
Bruchdehnung (%)	471	445	370	372	423
Zugfestigkeit 7 d			5,9	5,2	4,1
Zugfestigkeit 14 d	2,6	3,5			1,2
Zugfestigkeit 21 d			1,1	3,0	0,00
Zugfestigkeit 28 d			0,6	1,4	0,00
Bruchdehnung 7 d	486	496	432	413	
Bruchdehnung 14 d	527	505			
Bruchdehnung 21 d			84	345	414
Bruchdehnung 28 d			33	116	104

Anhand der Beispiele kann gezeigt werden, dass die Zugabe von Bisphenol-A-basiertem Polyol bei Beibehaltung guter mechanischer Eigenschaften die Hydrolysealterung gebremst werden kann.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanformkörpern mit einer Dichte von 150 bis 850 g/L bei dem man
  - 5 a) organische Polyisocyanate mit
  - b) Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen, enthaltend Polyesterol (b1) und mindestens eine Verbindung (b2), erhältlich durch Alkoxylierung eines aromatischen Startermoleküls,
  - c) Treibmittel,
  - 10 d) Katalysator, und
  - e) gegebenenfalls sonstigen Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffezu einer Reaktionsmischung vermischt, in eine Form gibt und zu einem Polyurethanformkörper ausreagieren lässt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das aromatische Startermolekül (b2) mindestens zwei Benzolringe enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der aromatische Starter ein Bisphenol oder ein Derivat eines Bisphenols ist.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Aromatische Starter Bisphenol A oder Bisphenol S ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindung (b2), erhältlich durch Alkoxylierung eines aromatischen Startermoleküls, eine Hydroxylzahl von 80 bis 400 mg KOH/g aufweist.
- 25 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindung (b2), erhältlich durch Alkoxylierung eines aromatischen Startermoleküls, durch Alkoxylierung mit Propylenoxyd erhalten wird.
- 30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Polyesterol (b1) durch Kondensation von Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 C-Atomen mit einem difunktionellen und/oder trifunktionellen, aliphatischen Alkohol erhältlich ist.
- 35 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) neben den Komponenten (b1) und (b2) weniger als 10 Gew.-% weitere Polyole enthält.
- 40 9. Polyurethanformkörper, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Polyurethanformkörper nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyurethanformkörper eine Schuhsohle ist.
- 5 11. Verwendung eines Polyurethanformkörpers gemäß Anspruch 9 als Schuhsohle.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/061072

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C08G18/48 C08G18/66 C08G18/32 C08G18/40  
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

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	DE 199 09 978 A1 (BAYER AG [DE]) 7 September 2000 (2000-09-07) page 1, lines 8-9; example 2 -----	1-11
A	FR 2 787 796 A1 (KOREA GAS CORP [KR]) 30 June 2000 (2000-06-30) example 1 -----	1-11
A	WO 2013/044474 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]; XU JIANPING [CN]; QI YU DONG [CN]; L) 4 April 2013 (2013-04-04) example 6; table 3 -----	1-11
A	EP 1 344 787 A1 (BAYER AG [DE] BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 17 September 2003 (2003-09-17) paragraphs [0016] - [0018]; example V3 ----- -/--	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  30 June 2014	Date of mailing of the international search report  07/07/2014
---	--

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

International application No  
PCT/EP2014/061072

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 472 080 A2 (BAYER AG [DE]) 26 February 1992 (1992-02-26) examples 1-2	1-11
A	----- EP 0 431 412 A2 (BAYER AG [DE]) 12 June 1991 (1991-06-12) page 8, lines 17-18 page 10, lines 28-33 example 2	1-11
A	----- WO 2008/112406 A1 (ARKEMA INC [US]; CHEN BENJAMIN B [US]; COSTA JOSEPH S [US]) 18 September 2008 (2008-09-18) table 1	1-11
A	----- WO 03/070801 A1 (ICI PLC [GB]; UNICHEMA CHEMIE BV [NL]; CAMERON PAUL ALEXANDER [GB]; AP) 28 August 2003 (2003-08-28) page 1, lines 5-6 page 9, lines 14-21; example I -----	1-11

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/061072

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19909978	A1	07-09-2000	AT 275593 T 15-09-2004
			BR 0001368 A 17-10-2000
			CA 2299905 A1 06-09-2000
			CN 1266073 A 13-09-2000
			DE 19909978 A1 07-09-2000
			EP 1035146 A2 13-09-2000
			ES 2228316 T3 16-04-2005
			HK 1030793 A1 10-06-2005
			JP 2000289174 A 17-10-2000
			PT 1035146 E 31-12-2004
			US 2002036049 A1 28-03-2002
			US 2002094432 A1 18-07-2002
FR 2787796	A1	30-06-2000	FR 2787796 A1 30-06-2000
			JP 3072560 B2 31-07-2000
			JP 2000191742 A 11-07-2000
			KR 200000043136 A 15-07-2000
WO 2013044474	A1	04-04-2013	CN 103827194 A 28-05-2014
			WO 2013044474 A1 04-04-2013
EP 1344787	A1	17-09-2003	AT 346875 T 15-12-2006
			CA 2421401 A1 15-09-2003
			DE 10212117 A1 02-10-2003
			EP 1344787 A1 17-09-2003
			ES 2276990 T3 01-07-2007
			JP 4309685 B2 05-08-2009
			JP 2003277465 A 02-10-2003
			MX PA03002201 A 29-10-2004
			PL 359141 A1 22-09-2003
			PT 1344787 E 31-01-2007
			US 2003225174 A1 04-12-2003
EP 0472080	A2	26-02-1992	AT 130016 T 15-11-1995
			CA 2049516 A1 25-02-1992
			DE 4026702 A1 27-02-1992
			EP 0472080 A2 26-02-1992
			ES 2081399 T3 01-03-1996
			JP 3023521 B2 21-03-2000
			JP H04270718 A 28-09-1992
			US 5223549 A 29-06-1993
EP 0431412	A2	12-06-1991	CA 2031236 A1 07-06-1991
			DE 3940270 A1 13-06-1991
			EP 0431412 A2 12-06-1991
			JP H0428711 A 31-01-1992
			US 5064875 A 12-11-1991
WO 2008112406	A1	18-09-2008	NONE
WO 03070801	A1	28-08-2003	AU 2003207310 A1 09-09-2003
			CN 1633452 A 29-06-2005
			EP 1476485 A1 17-11-2004
			KR 20040083529 A 02-10-2004
			MX PA04008002 A 16-05-2005
			TW I312349 B 21-07-2009
			US 2005124711 A1 09-06-2005
			US 2010112333 A1 06-05-2010

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/061072

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
-----			
		WO 03070801 A1	28-08-2003
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/48 C08G18/66 C08G18/32 C08G18/40 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTER GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) C08G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 199 09 978 A1 (BAYER AG [DE]) 7. September 2000 (2000-09-07) Seite 1, Zeilen 8-9; Beispiel 2 -----	1-11
A	FR 2 787 796 A1 (KOREA GAS CORP [KR]) 30. Juni 2000 (2000-06-30) Beispiel 1 -----	1-11
A	WO 2013/044474 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]; XU JIANPING [CN]; QI YU DONG [CN]; L) 4. April 2013 (2013-04-04) Beispiel 6; Tabelle 3 -----	1-11
A	EP 1 344 787 A1 (BAYER AG [DE] BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 17. September 2003 (2003-09-17) Absätze [0016] - [0018]; Beispiel V3 ----- -/--	1-11
<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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
30. Juni 2014	07/07/2014	
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	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 472 080 A2 (BAYER AG [DE]) 26. Februar 1992 (1992-02-26) Beispiele 1-2 -----	1-11
A	EP 0 431 412 A2 (BAYER AG [DE]) 12. Juni 1991 (1991-06-12) Seite 8, Zeilen 17-18 Seite 10, Zeilen 28-33 Beispiel 2 -----	1-11
A	WO 2008/112406 A1 (ARKEMA INC [US]; CHEN BENJAMIN B [US]; COSTA JOSEPH S [US]) 18. September 2008 (2008-09-18) Tabelle 1 -----	1-11
A	WO 03/070801 A1 (ICI PLC [GB]; UNICHEMA CHEMIE BV [NL]; CAMERON PAUL ALEXANDER [GB]; AP) 28. August 2003 (2003-08-28) Seite 1, Zeilen 5-6 Seite 9, Zeilen 14-21; Beispiel I -----	1-11

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/061072

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19909978	A1	07-09-2000	AT 275593 T 15-09-2004
			BR 0001368 A 17-10-2000
			CA 2299905 A1 06-09-2000
			CN 1266073 A 13-09-2000
			DE 19909978 A1 07-09-2000
			EP 1035146 A2 13-09-2000
			ES 2228316 T3 16-04-2005
			HK 1030793 A1 10-06-2005
			JP 2000289174 A 17-10-2000
			PT 1035146 E 31-12-2004
			US 2002036049 A1 28-03-2002
US 2002094432 A1 18-07-2002			
FR 2787796	A1	30-06-2000	FR 2787796 A1 30-06-2000
			JP 3072560 B2 31-07-2000
			JP 2000191742 A 11-07-2000
			KR 200000043136 A 15-07-2000
WO 2013044474	A1	04-04-2013	CN 103827194 A 28-05-2014
			WO 2013044474 A1 04-04-2013
EP 1344787	A1	17-09-2003	AT 346875 T 15-12-2006
			CA 2421401 A1 15-09-2003
			DE 10212117 A1 02-10-2003
			EP 1344787 A1 17-09-2003
			ES 2276990 T3 01-07-2007
			JP 4309685 B2 05-08-2009
			JP 2003277465 A 02-10-2003
			MX PA03002201 A 29-10-2004
			PL 359141 A1 22-09-2003
			PT 1344787 E 31-01-2007
			US 2003225174 A1 04-12-2003
EP 0472080	A2	26-02-1992	AT 130016 T 15-11-1995
			CA 2049516 A1 25-02-1992
			DE 4026702 A1 27-02-1992
			EP 0472080 A2 26-02-1992
			ES 2081399 T3 01-03-1996
			JP 3023521 B2 21-03-2000
			JP H04270718 A 28-09-1992
			US 5223549 A 29-06-1993
EP 0431412	A2	12-06-1991	CA 2031236 A1 07-06-1991
			DE 3940270 A1 13-06-1991
			EP 0431412 A2 12-06-1991
			JP H0428711 A 31-01-1992
			US 5064875 A 12-11-1991
WO 2008112406	A1	18-09-2008	KEINE
WO 03070801	A1	28-08-2003	AU 2003207310 A1 09-09-2003
			CN 1633452 A 29-06-2005
			EP 1476485 A1 17-11-2004
			KR 20040083529 A 02-10-2004
			MX PA04008002 A 16-05-2005
			TW I312349 B 21-07-2009
			US 2005124711 A1 09-06-2005
			US 2010112333 A1 06-05-2010

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/061072

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO      03070801 A1      28-08-2003			