

(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
4. Juni 2015 (04.06.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/078801 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/48 (2006.01) C08G 64/34 (2006.01)
C08G 64/18 (2006.01) C08G 18/44 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/075357

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. November 2014 (24.11.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
13194565.1 27. November 2013 (27.11.2013) EP
14182770.9 29. August 2014 (29.08.2014) EP

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

(72) Erfinder: KLESCZEWSKI, Bert; Vor Selkoren 16,
51069 Köln (DE). LAEMMERHOLD, Kai; c/o Dr.
Heym, Bachweg 6, 67273 Weisenheim Am Berg (DE).
HOFMANN, Jörg; Paul-Schütz-Straße 35, 47800 Krefeld
(DE).

(74) Anwalt: BIP PATENTS; c/o Bayer Intellectual Property
GmbH, Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim am Rhein
(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, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

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

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)

(54) Title: MIXTURES OF POLYETHER CARBONATE POLYOLS AND POLYETHER POLYOLS FOR PRODUCING
POLYURETHANE SOFT FOAMS

(54) Bezeichnung : MISCHUNGEN VON POLYETHERCARBONATPOLYOLEN UND POLYETHERPOLYOLEN ZUR
HERSTELLUNG VON POLYURETHANWEICHSCHAUMSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polyurethane soft foam by reacting an isocyanate component with a component which is reactive towards isocyanates. The component which is reactive towards isocyanates comprises a mixture of at least one polyether carbonate polyol and a polyether polyol as the constituents. In the component which is reactive towards isocyanates, the total proportion of polyether carbonate polyols is ≥ 20 wt.% to ≤ 80 wt.% and the total proportion of polyether polyol is ≥ 20 wt.% to ≤ 80 wt.%, based on the total weight of the provided polyols. The invention further relates to a polyurethane soft foam produced using said method.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zu Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen durch Reaktion einer Isocyanat-Komponente mit einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente, wobei die gegenüber Isocyanaten reaktive Komponente als Bestandteile eine Mischung aus mindestens einem Polyethercarbonatpolyol und einem Polyetherpolyol umfasst. In der gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente beträgt der Gesamtanteil Polyethercarbonatpolyol ≥ 20 Gewichts-% bis ≤ 80 Gewichts-%, der Gesamtanteil Polyetherpolyol ≥ 20 Gewichts-% bis ≤ 80 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der vorhandenen Polyole. Die Erfindung betrifft weiterhin einen durch das Verfahren hergestellten Polyurethanweichschaumstoff.



WO 2015/078801 A1

Mischungen von Polyethercarbonatpolyolen und Polyetherpolyolen zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen durch Reaktion einer Isocyanat-Komponente mit einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente, wobei die gegenüber Isocyanaten reaktive Komponente als Bestandteile ein Polyetherpolyol und ein Polyethercarbonatpolyol umfasst. Die Erfindung betrifft weiterhin durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte Polyurethanweichschaumstoffe.

EP-A 222453 beschreibt die Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen aus reinen Polyethercarbonatpolyolen.

10 US-A 6762278 beschreibt Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen aus reinen Polyethercarbonatpolyolen.

WO-A 2008/058913 beschreibt die Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen aus Polyethercarbonatpolyolen, wobei die Polyethercarbonatpolyole am Kettenende einen Block aus reinen Alkylenoxideinheiten, insbesondere einen Block aus reinen Propylenoxideinheiten haben.

15 WO-A 2012/163944 offenbart die Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen aus Polyethercarbonatpolyolen, die am Kettenende einen Mischblock („terminaler Mischblock“) aus mindestens zwei Alkylenoxiden aufweisen. Die Polyurethanweichschaumstoffe gemäß der Lehre von WO-A 2012/163944 werden vorzugsweise aus reinen Polyethercarbonatpolyolen hergestellt.

Im Vergleich zu herkömmlichen Polyetherpolyolen ist die Verarbeitung von Polyethercarbonatpolyolen zu Polyurethanweichschaumstoffen erschwert, was sich z. B. im schlechteren Fließverhalten äußert. Es ist weiterhin wünschenswert, Polyurethanweichschaumstoffe auf Basis von Polyethercarbonatpolyolen zu erhalten, die im Vergleich zu Polyurethanweichschaumstoffen auf Basis herkömmlicher Polyetherpolyole verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen.

25 Im Rahmen einer umweltfreundlichen Ausrichtung von Produktionsprozessen ist es generell wünschenswert, CO₂-basierte Ausgangsstoffe in relativ großen Mengen einzusetzen. Daher besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen bereitzustellen, die einen hohen Anteil an Polyethercarbonatpolyolen aufweisen, wobei die Verarbeitung der Ausgangsstoffe sowie die
30 Endeigenschaften der Polyurethanschaumstoffe verbessert werden können.

Überraschenderweise wurde diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen, in dem die Isocyanat-reaktive Verbindung eine Mischung von \geq

20 bis ≤ 80 Gew.-% eines Polyethercarbonatpolyols und ≤ 80 bis ≥ 20 Gew.-% eines herkömmlichem Polyetherpolyols umfasst.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen durch Reaktion einer Isocyanat-Komponente mit einer gegenüber
5 Isocyanaten reaktiven Komponente, wobei die gegenüber Isocyanaten reaktive Komponente die folgenden Bestandteile umfasst:

A) ≥ 20 bis ≤ 80 Gew.-%, vorzugsweise ≥ 50 bis ≤ 80 Gew.-%, besonders bevorzugt ≥ 55 bis ≤ 80 Gew.-% eines Polyethercarbonatpolyols mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g erhältlich durch Copolymerisation
10 von

≥ 2 Gew.-% bis ≤ 30 Gew.-% Kohlendioxid und ≥ 70 Gew.-% bis ≤ 98 Gew.-% einem oder mehrerer Alkylenoxide

in Gegenwart eines oder mehrerer H-funktioneller Startermoleküle mit einer durchschnittlichen Funktionalität von ≥ 1 bis ≤ 6 , bevorzugt von ≥ 1 und ≤ 4 ,
15 besonders bevorzugt ≥ 2 und ≤ 3 ,

wobei das Polyethercarbonatpolyol keine terminalen Alkylenoxidblöcke aufweist.

B) ≤ 80 bis ≥ 20 Gew.-%, vorzugsweise ≤ 50 bis ≥ 20 Gew.-%, besonders bevorzugt ≤ 45 bis ≥ 20 Gew.-% eines Polyetherpolyols mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g, wobei das Polyetherpolyol frei von
20 Carbonateinheiten ist.

Es wurde gefunden, dass die Ausgangsstoffe im erfindungsgemäßen Verfahren besser zu verarbeiten sind. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanweichschaumstoffe weisen daher ein verbessertes Fließverhalten auf. Zudem zeichnen sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanweichschaumstoffe
25 durch gute mechanische Eigenschaften aus. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanweichschaumstoffe.

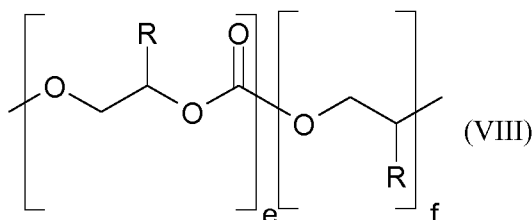
Die Herstellung der Polyurethanweichschaumstoffe, bevorzugt Polyurethanweich-Blockschaumstoffe erfolgt nach bekannten Methoden. Die nachfolgend näher beschriebenen Komponenten können zur Herstellung der Polyurethanweichschaumstoffe eingesetzt werden.

30 Die Komponente A) umfasst ein Polyethercarbonatpolyol mit einer Hydroxylzahl (OH-Zahl) gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g, vorzugsweise von ≥ 20 mg KOH/g

bis ≤ 150 mg KOH/g, besonders bevorzugt von ≥ 25 mg KOH/g bis ≤ 90 mg KOH/g, welches erhältlich ist durch Copolymerisation von ≥ 2 Gew.-% bis ≤ 30 Gew.-% Kohlendioxid und ≥ 70 Gew.-% bis ≤ 98 Gew.-% einem oder mehreren Alkylenoxiden, in Gegenwart eines oder mehrerer H-funktioneller Startermoleküle mit einer durchschnittlichen Funktionalität von ≥ 1 bis ≤ 6 ,
 5 bevorzugt von ≥ 1 und ≤ 4 , besonders bevorzugt ≥ 2 und ≤ 3 , wobei das Polyethercarbonatpolyol keine terminalen Alkylenoxidblöcken aufweist. Unter „H-funktionell“ wird im Sinne der Erfindung eine Starterverbindung verstanden, die gegenüber Alkoxylierung aktive H-Atome aufweist.

Vorzugsweise erfolgt die Copolymerisation von Kohlendioxid und einem oder mehreren Alkylenoxiden in Gegenwart mindestens eines DMC-Katalysators (Doppelmetallcyanid-
 10 Katalysators).

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Polyethercarbonatpolyole zwischen den Carbonatgruppen auch Ethergruppen auf, was in Formel (VIII) schematisch dargestellt wird. In dem Schema gemäß Formel (VIII) steht R für einen organischen Rest wie Alkyl, Alkylaryl oder Aryl, der jeweils auch Heteroatome wie beispielsweise O, S, Si usw. enthalten kann, e und f stehen
 15 für eine ganzzahlige Zahl. Das im Schema gemäß Formel (VIII) gezeigte Polyethercarbonatpolyol soll lediglich so verstanden werden, dass sich Blöcke mit der gezeigten Struktur im Polyethercarbonatpolyol prinzipiell wiederfinden können, die Reihenfolge, Anzahl und Länge der Blöcke aber variieren kann und nicht auf das in Formel (VIII) gezeigte Polyethercarbonatpolyol beschränkt ist. In Bezug auf Formel (VIII) bedeutet dies, dass das Verhältnis von e/f bevorzugt von
 20 2 : 1 bis 1 : 20, besonders bevorzugt von 1,5 : 1 bis 1 : 10 beträgt.



In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Polyethercarbonatpolyol A) einen Gehalt an Carbonatgruppen („aus Kohlendioxid stammenden Einheiten“), berechnet als CO₂, von $\geq 2,0$ und $\leq 30,0$ Gew.-%, bevorzugt von $\geq 5,0$ und $\leq 28,0$ Gew.-% und besonders bevorzugt von \geq
 25 10,0 und $\leq 25,0$ Gew.-% auf.

Der Anteil an eingebautem CO₂ („aus Kohlendioxid stammende Einheiten“) in einem Polyethercarbonatpolyol lässt sich aus der Auswertung charakteristischer Signale im ¹H-NMR-Spektrum bestimmen. Das nachfolgende Beispiel illustriert die Bestimmung des Anteils an aus Kohlendioxid stammenden Einheiten in einem auf 1,8-Octandiol gestarteten CO₂/Propylenoxid-
 30 Polyethercarbonatpolyol.

Der Anteil an eingebautem CO₂ in einem Polyethercarbonatpolyol sowie das Verhältnis von Propylencarbonat zu Polyethercarbonatpolyol kann mittels ¹H-NMR (ein geeignetes Gerät ist von der Firma Bruker, DPX 400, 400 MHz; Pulsprogramm zg30, Wartezeit d1: 10s, 64 Scans) bestimmt werden. Die Probe wird jeweils in deuteriertem Chloroform gelöst. Die relevanten
 5 Resonanzen im ¹H-NMR (bezogen auf TMS = 0 ppm) sind wie folgt:

Cyclisches Carbonat (welches als Nebenprodukt gebildet wurde) mit Resonanz bei 4,5 ppm; Carbonat, resultierend aus im Polyethercarbonatpolyol eingebautem Kohlendioxid mit Resonanzen bei 5,1 bis 4,8 ppm; nicht abreagiertes Propylenoxid (PO) mit Resonanz bei 2,4 ppm; Polyetherpolyol (d.h. ohne eingebautes Kohlendioxid) mit Resonanzen bei 1,2 bis 1,0 ppm; das als
 10 Startermolekül (soweit vorhanden) eingebaute 1,8 Octandiol mit einer Resonanz bei 1,6 bis 1,52 ppm.

Der Molenanteil des im Polymer eingebauten Carbonats in der Reaktionsmischung wird nach Formel (I) wie folgt berechnet, wobei folgende Abkürzungen verwendet werden:

F(4,5) = Fläche der Resonanz bei 4,5 ppm für cyclisches Carbonat (entspricht einem H Atom)

15 F(5,1-4,8) = Fläche der Resonanz bei 5,1-4,8 ppm für Polyethercarbonatpolyol und einem H-Atom für cyclisches Carbonat.

F(2,4) = Fläche der Resonanz bei 2,4 ppm für freies, nicht abreagiertes PO

F(1,2-1,0) = Fläche der Resonanz bei 1,2-1,0 ppm für Polyetherpolyol

20 F(1,6-1,52) = Fläche der Resonanz bei 1,6 bis 1,52 ppm für 1,8 Octandiol (Starter), soweit vorhanden

Unter Berücksichtigung der relativen Intensitäten wurde gemäß der folgenden Formel (I) für das polymer gebundene Carbonat („lineares Carbonat“ LC) in der Reaktionsmischung in mol% umgerechnet:

$$LC = \frac{F(5,1-4,8) - F(4,5)}{F(5,1-4,8) + F(2,4) + 0,33 * F(1,2-1,0) + 0,25 * F(1,6-1,52)} * 100$$

25 (I)

Der Gewichtsanteil (in Gew.-%) polymer-gebundenen Carbonats (LC') in der Reaktionsmischung wurde nach Formel (II) berechnet,

$$LC' = \frac{[F(5,1-4,8) - F(4,5)] * 102}{N} * 100\% \quad (II)$$

wobei sich der Wert für N („Nenner“ N) nach Formel (III) berechnet:

$$N = [F(5,1-4,8) - F(4,5)] * 102 + F(4,5) * 102 + F(2,4) * 58 + 0,33 * F(1,2-1,0) * 58 + 0,25 * F(1,6-1,52) * 146 \quad (III)$$

- 5 Der Faktor 102 resultiert aus der Summe der Molmassen von CO₂ (Molmasse 44 g/mol) und der von Propylenoxid (Molmasse 58 g/mol), der Faktor 58 resultiert aus der Molmasse von Propylenoxid und der Faktor 146 resultiert aus der Molmasse des eingesetzten Starters 1,8-Octandiol (soweit vorhanden).

- Der Gewichtsanteil (in Gew.-%) an cyclischem Carbonat (CC') in der Reaktionsmischung wurde
10 nach Formel (IV) berechnet,

$$CC' = \frac{F(4,5) * 102}{N} * 100\% \quad (IV)$$

wobei sich der Wert für N nach Formel (III) berechnet.

- Um aus den Werten der Zusammensetzung der Reaktionsmischung die Zusammensetzung bezogen auf den Polymer-Anteil (bestehend aus Polyetherpolyol, welches aus Starter und Propylenoxid
15 während der unter CO₂-freien Bedingungen stattfindenden Aktivierungsschritten aufgebaut wurde, und Polyethercarbonatpolyol, aufgebaut aus Starter, Propylenoxid und Kohlendioxid während den in Gegenwart von CO₂ stattfindenden Aktivierungsschritten und während der Copolymerisation) zu berechnen, wurden die Nicht-Polymer-Bestandteile der Reaktionsmischung (d.h. cyclisches Propylencarbonat sowie ggf. vorhandenes, nicht umgesetztes Propylenoxid) rechnerisch eliminiert.
- 20 Der Gewichtsanteil der Carbonat-Wiederholungseinheiten im Polyethercarbonatpolyol wurde in einen Gewichtsanteil Kohlendioxid mittels des Faktors $F = 44/(44+58)$ umgerechnet. Die Angabe des CO₂-Gehalts im Polyethercarbonatpolyol ist normiert auf den Anteil des Polyethercarbonatpolyol-Moleküls, das bei der Copolymerisation und ggf. den Aktivierungsschritten in Gegenwart von CO₂ gebildet wurde (d.h. der Anteil des
- 25 Polyethercarbonatpolyol-Moleküls, der aus dem Starter (1,8-Octandiol, soweit vorhanden) sowie aus der Reaktion des Starters mit Epoxid resultiert, das unter CO₂-freien Bedingungen zugegeben wurde, wurde hierbei nicht berücksichtigt).

Beispielsweise umfasst die Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen gemäß A), indem:

- (α) eine H-funktionelle Startersubstanz oder ein Gemisch aus mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen vorgelegt und gegebenenfalls Wasser und/oder andere leicht flüchtige Verbindungen durch erhöhte Temperatur und/oder reduziertem Druck entfernt werden ("Trocknung"), wobei der DMC-Katalysator der H-funktionellen Startersubstanz oder dem Gemisch von mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen vor oder nach der Trocknung zugesetzt wird,
- (β) zur Aktivierung eine Teilmenge (bezogen auf die Gesamtmenge der bei der Aktivierung und Copolymerisation eingesetzten Menge an Alkylenoxiden) von einem oder mehreren Alkylenoxiden zu der aus Schritt (α) resultierenden Mischung zugesetzt wird, wobei diese Zugabe einer Teilmenge an Alkylenoxid gegebenenfalls in Gegenwart von CO₂ erfolgen kann, und wobei dann die aufgrund der folgenden exothermen chemischen Reaktion auftretende Temperaturspitze ("Hotspot") und/oder ein Druckabfall im Reaktor jeweils abgewartet wird, und wobei der Schritt (β) zur Aktivierung auch mehrfach erfolgen kann,
- (γ) ein oder mehrere der Alkylenoxide und Kohlendioxid zu der aus Schritt (β) resultierenden Mischung zugesetzt werden, wobei die in Schritt (γ) eingesetzten Alkylenoxide gleich oder verschieden sein können von den bei Schritt (β) eingesetzten Alkylenoxiden, und wobei sich nach Schritt (γ) kein weiterer Alkoxylierungsschritt anschließt.

Allgemein können zur Herstellung der Polyethercarbonatpolyole Alkylenoxide (Epoxide) mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Bei den Alkylenoxiden mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen handelt es sich beispielsweise um eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, 1-Butenoxid, 2,3-Butenoxid, 2-Methyl-1,2-propenoxid (Isobutenoxid), 1-Pentenoxid, 2,3-Pentenoxid, 2-Methyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-butenoxid, 1-Hexenoxid, 2,3-Hexenoxid, 3,4-Hexenoxid, 2-Methyl-1,2-pentenoxid, 4-Methyl-1,2-pentenoxid, 2-Ethyl-1,2-butenoxid, 1-Heptenoxid, 1-Octenoxid, 1-Nonenoxid, 1-Decenoxid, 1-Undecenoxid, 1-Dodecenoxid, 4-Methyl-1,2-pentenoxid, Butadienmonoxid, Isoprenmonoxid, Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid, Cycloheptenoxid, Cyclooctenoxid, Styroloxid, Methylstyroloxid, Pinenoxid, ein- oder mehrfach epoxidierte Fette als Mono-, Di- und Triglyceride, epoxidierte Fettsäuren, C₁-C₂₄-Ester von epoxidierten Fettsäuren, Epichlorhydrin, Glycidol, und Derivate des Glycidols, wie beispielsweise Methylglycidylether, Ethylglycidylether, 2-Ethylhexylglycidylether, Allylglycidylether, Glycidylmethacrylat sowie epoxidfunktionelle Alkoxysilane, wie beispielsweise 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltripropoxysilan, 3-Glycidyloxypropyl-methyl-dimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropylethyl-diethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyl-trisopropoxysilan. Vorzugsweise werden als Alkylenoxide Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder 1,2 Butylenoxid, besonders bevorzugt Propylenoxid eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt der Anteil an Ethylenoxid an der insgesamt eingesetzten Menge an Propylenoxid und Ethylenoxid ≥ 0 und ≤ 90 Gew.-%, bevorzugt ≥ 0 und ≤ 50 Gew.-% und besonders bevorzugt frei von Ethylenoxid.

Als geeignete H-funktionelle Startsubstanz können Verbindungen mit für die Alkoxylierung
5 aktiven H-Atomen eingesetzt werden. Für die Alkoxylierung aktive Gruppen mit aktiven H-
Atomen sind beispielsweise -OH, -NH₂ (primäre Amine), -NH- (sekundäre Amine), -SH und -
CO₂H, bevorzugt sind -OH und -NH₂, besonders bevorzugt ist -OH. Als H-funktionelle
Startersubstanz wird beispielsweise eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe
10 bestehend aus Wasser, ein- oder mehrwertigen Alkoholen, mehrwertigen Aminen, mehrwertigen
Thiolen, Aminoalkohole, Thioalkohole, Hydroxyester, Polyetherpolyole, Polyesterpolyole,
Polyesteretherpolyole, Polyethercarbonatpolyole, Polycarbonatpolyole, Polycarbonate,
Polyethylenimine, Polyetheramine (z. B. sogenannte Jeffamine[®] von Huntsman, wie z. B. D-230,
D-400, D-2000, T-403, T-3000, T-5000 oder entsprechende Produkte der BASF, wie z. B.
Polyetheramin D230, D400, D200, T403, T5000), Polytetrahydrofurane (z. B. PolyTHF[®] der
15 BASF, wie z. B. PolyTHF[®] 250, 650S, 1000, 1000S, 1400, 1800, 2000), Polytetrahydrofuranamine
(BASF Produkt Polytetrahydrofuranamin 1700), Polyetherthiole, Polyacrylatpolyole, Ricinusöl,
das Mono- oder Diglycerid von Ricinolsäure, Monoglyceride von Fettsäuren, chemisch
modifizierte Mono-, Di- und/oder Triglyceride von Fettsäuren, und C₁-C₂₄ Alkyl-Fettsäureester, die
im Mittel mindestens 2 OH-Gruppen pro Molekül enthalten, eingesetzt. Beispielhaft handelt es sich
20 bei den C₁-C₂₄ Alkyl-Fettsäureester, die im Mittel mindestens 2 OH-Gruppen pro Molekül
enthalten, um Handelsprodukte wie Lupranol Balance[®] (Fa. BASF AG), Merginol[®]-Typen (Fa.
Hobum Oleochemicals GmbH), Sovermol[®]-Typen (Fa. Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) und
Soyol[®]TM-Typen (Fa. USSC Co.).

Als monofunktionelle Starterverbindungen können Alkohole, Amine, Thiole und Carbonsäuren
25 eingesetzt werden. Als monofunktionelle Alkohole können Verwendung finden: Methanol,
Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, tert-Butanol, 3-Buten-1-ol, 3-Butin-1-ol, 2-
Methyl-3-buten-2-ol, 2-Methyl-3-butin-2-ol, Propagylalkohol, 2-Methyl-2-propanol, 1-tert-
Butoxy-2-propanol., 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 1-Hexanol, 2-Hexanol, 3-Hexanol, 1-
Heptanol, 2-Heptanol, 3-Heptanol, 1-Octanol, 2-Octanol, 3-Octanol, 4-Octanol, Phenol, 2-
30 Hydroxybiphenyl, 3-Hydroxybiphenyl, 4-Hydroxybiphenyl, 2-Hydroxypyridin, 3-Hydroxypyridin,
4-Hydroxypyridin. Als monofunktionelle Amine kommen in Frage: Butylamin, tert-Butylamin,
Pentylamin, Hexylamin, Anilin, Aziridin, Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin. Als monofunktionelle
Thiole können verwendet werden: Ethanthiol, 1-Propanthiol, 2-Propanthiol, 1-Butanthiol, 3-
Methyl-1-butanthiol, 2-Buten-1-thiol, Thiophenol. Als monofunktionelle Carbonsäuren seien

genannt: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Fettsäuren wie Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Benzoesäure, Acrylsäure.

Als H-funktionelle Startersubstanzen geeignete mehrwertige Alkohole sind beispielweise zweiwertige Alkohole (wie beispielweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 5 Dipropylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,4-Butendiol, 1,4-Butindiol, Neopentylglykol, 1,5-Pentandiol, Methylpentandiol (wie beispielweise 3-Methyl-1,5-pentandiol), 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane (wie beispielweise 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan), Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykole, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol 10 und Polybutylenglykole); dreiwertige Alkohole (wie beispielweise Trimethylolpropan, Glycerin, Trishydroxyethylisocyanurat, Rizinusöl); vierwertige Alkohole (wie beispielsweise Pentaerythrit); Polyalkohole (wie beispielweise Sorbit, Hexit, Saccharose, Stärke, Stärkehydrolysate, Cellulose, Cellulosehydrolysate, hydroxyfunktionalisierte Fette und Öle, insbesondere Rizinusöl), sowie alle Modifizierungsprodukte dieser zuvorgenannten Alkohole mit unterschiedlichen Mengen an ϵ - 15 Caprolacton. In Mischungen von H-funktionellen Startern können auch dreiwertige Alkohole, wie beispielsweise Trimethylolpropan, Glycerin, Trishydroxyethylisocyanurat und Rizinusöl eingesetzt werden.

Die H-funktionellen Startersubstanzen können auch aus der Substanzklasse der Polyetherpolyole ausgewählt sein, insbesondere solchen mit einem Molekulargewicht M_n im Bereich von 100 bis 20 4000 g/mol, vorzugsweise 250 bis 2000 g/mol. Bevorzugt sind Polyetherpolyole, die aus sich wiederholenden Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten aufgebaut sind, bevorzugt mit einem Anteil von 35 bis 100% Propylenoxideinheiten, besonders bevorzugt mit einem Anteil von 50 bis 100% Propylenoxideinheiten. Hierbei kann es sich um statistische Copolymere, Gradienten-Copolymere, alternierende oder Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid handeln. 25 Geeignete Polyetherpolyole, aufgebaut aus sich wiederholenden Propylenoxid- und/oder Ethylenoxideinheiten sind beispielsweise die Desmophen[®]-, Acclaim[®]-, Arcol[®]-, Baycoll[®]-, Bayfill[®]-, Bayflex[®]- Baygal[®]-, PET[®]- und Polyether-Polyole der Bayer MaterialScience AG (wie z. B. Desmophen[®] 3600Z, Desmophen[®] 1900U, Acclaim[®] Polyol 2200, Acclaim[®] Polyol 4000I, Arcol[®] Polyol 1004, Arcol[®] Polyol 1010, Arcol[®] Polyol 1030, Arcol[®] Polyol 1070, Baycoll[®] BD 30 1110, Bayfill[®] VPPU 0789, Baygal[®] K55, PET[®] 1004, Polyether[®] S180). Weitere geeignete homo-Polyethylenoxide sind beispielsweise die Pluriol[®] E-Marken der BASF SE, geeignete homo-Polypropylenoxide sind beispielsweise die Pluriol[®] P-Marken der BASF SE, geeignete gemischte Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid sind beispielsweise die Pluronic[®] PE oder Pluriol[®] RPE-Marken der BASF SE.

Die H-funktionellen Startersubstanzen können auch aus der Substanzklasse der Polyesterpolyole ausgewählt sein, insbesondere solchen mit einem Molekulargewicht M_n im Bereich von 200 bis 4500 g/mol, vorzugsweise 400 bis 2500 g/mol. Als Polyesterpolyole werden mindestens difunktionelle Polyester eingesetzt. Bevorzugt bestehen Polyesterpolyole aus alternierenden Säure- und Alkoholeinheiten. Als Säurekomponenten werden z. B. Bernsteinsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid oder Gemische aus den genannten Säuren und/oder Anhydride eingesetzt. Als Alkoholkomponenten werden z. B. Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit oder Gemische aus den genannten Alkoholen verwendet. Werden als Alkoholkomponente zweiwertige oder mehrwertige Polyetherpolyole eingesetzt, so erhält man Polyesteretherpolyole die ebenfalls als Startersubstanzen zur Herstellung der Polyethercarbonatpolyole dienen können. Falls Polyetherpolyole zur Herstellung der Polyesteretherpolyole eingesetzt werden, sind Polyetherpolyole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 150 bis 2000 g/mol bevorzugt.

Des weiteren können als H-funktionelle Startersubstanzen Polycarbonatpolyole (wie beispielsweise Polycarbonatdiole) eingesetzt werden, insbesondere solchen mit einem Molekulargewicht M_n im Bereich von 150 bis 4500 g/mol, vorzugsweise 500 bis 2500, die beispielsweise durch Umsetzung von Phosgen, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat oder Diphenylcarbonat und di- und/oder polyfunktionellen Alkoholen oder Polyesterpolyolen oder Polyetherpolyolen hergestellt werden. Beispiele zu Polycarbonatpolyolen finden sich z. B. in der EP-A 1359177. Beispielsweise können als Polycarbonatdiole die Desmophen[®] C-Typen der Bayer MaterialScience AG verwendet werden, wie z. B. Desmophen[®] C 1100 oder Desmophen[®] C 2200.

Ebenfalls können Polyethercarbonatpolyole als H-funktionelle Startersubstanzen eingesetzt werden. Insbesondere werden Polyethercarbonatpolyole, die nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt werden, eingesetzt. Diese als H-funktionelle Startersubstanzen eingesetzten Polyethercarbonatpolyole werden hierzu in einem separaten Reaktionsschritt zuvor hergestellt.

Bevorzugte H-funktionelle Startersubstanzen sind Alkohole der allgemeinen Formel (V),



wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele für Alkohole gemäß Formel (V) sind Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10

Decandiol und 1,12-Dodecandiol. Weitere bevorzugte H-funktionelle Startersubstanzen sind Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Umsetzungsprodukte der Alkohole gemäß Formel (I) mit ϵ -Caprolacton, z.B. Umsetzungsprodukte von Trimethylolpropan mit ϵ -Caprolacton, Umsetzungsprodukte von Glycerin mit ϵ -Caprolacton, sowie Umsetzungsprodukte von Pentaerythrit mit ϵ -Caprolacton. Weiterhin bevorzugt werden als H-funktionelle Startersubstanzen Wasser, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Rizinusöl, Sorbit und Polyetherpolyole, aufgebaut aus sich wiederholenden Polyalkylenoxideinheiten, eingesetzt.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den H-funktionellen Startersubstanzen um eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2-Methylpropan-1,3-diol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, di- und trifunktionelle Polyetherpolyole, wobei das Polyetherpolyol aus einer di- oder tri-H-funktionellen Startersubstanz und Propylenoxid bzw. einer di- oder tri-H-funktionellen Startersubstanz, Propylenoxid und Ethylenoxid aufgebaut ist. Die Polyetherpolyole haben bevorzugt ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 62 bis 4500 g/mol und insbesondere ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 62 bis 3000 g/mol, ganz besonders bevorzugt ein Molekulargewicht von 62 bis 1500 g/mol. Bevorzugt haben die Polyetherpolyole eine Funktionalität von ≥ 2 bis ≤ 3 .

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Polyethercarbonatpolyol durch Anlagerung von Kohlendioxid und Alkylenoxiden an H-funktionelle Startersubstanzen unter Verwendung von Multimetalcyanid-Katalysatoren (DMC-Katalysatoren) erhältlich. Die Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen durch Anlagerung von Alkylenoxiden und CO_2 an H-funktionelle Starter unter Verwendung von DMC-Katalysatoren ist beispielsweise aus der EP-A 0222453, WO-A 2008/013731 und EP-A 2115032 bekannt.

DMC-Katalysatoren sind im Prinzip aus dem Stand der Technik zur Homopolymerisation von Epoxiden bekannt (siehe z.B. US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 und US-A 5 158 922). DMC-Katalysatoren, die z.B. in US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO-A 97/40086, WO-A 98/16310 und WO-A 00/47649 beschrieben sind, besitzen eine sehr hohe Aktivität in der Homopolymerisation von Epoxiden und ermöglichen die Herstellung von Polyetherpolyolen und/oder Polyethercarbonatpolyolen bei sehr geringen Katalysatorkonzentrationen (25 ppm oder weniger). Ein typisches Beispiel sind die in EP-A 700 949 beschriebenen hochaktiven DMC-Katalysatoren, die neben einer Doppelmetalcyanid-Verbindung (z.B. Zinkhexacyanocobaltat(III)) und einem organischen Komplexliganden (z.B. tert.-

Butanol) noch einen Polyether mit einem zahlenmittlerem Molekulargewicht M_n größer als 500 g/mol enthalten.

Der DMC-Katalysator wird zumeist in einer Menge von ≤ 1 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von $\leq 0,5$ Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von ≤ 500 ppm und insbesondere in einer Menge von ≤ 300 ppm, jeweils bezogen auf das Gewicht des Polyethercarbonatpolyols eingesetzt.

Die Komponente B) umfasst Polyetherpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g, vorzugsweise von ≥ 20 bis ≤ 112 mg KOH/g und besonders bevorzugt ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 80 mg KOH/g und ist frei von Carbonateinheiten. Die Herstellung der Verbindungen gemäß B) kann durch katalytische Addition von einem oder mehreren Alkylenoxiden an H-funktionelle Starterverbindungen erfolgen.

Als Alkylenoxide (Epoxide) können Alkylenoxide mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Bei den Alkylenoxiden mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen handelt es sich beispielsweise um eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, 1-Butenoxid, 2,3-Butenoxid, 2-Methyl-1,2-propenoxid (Isobutenoxid), 1-Pentenoxid, 2,3-Pentenoxid, 2-Methyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-butenoxid, 1-Hexenoxid, 2,3-Hexenoxid, 3,4-Hexenoxid, 2-Methyl-1,2-pentenoxid, 4-Methyl-1,2-pentenoxid, 2-Ethyl-1,2-butenoxid, 1-Heptenoxid, 1-Octenoxid, 1-Nonenoxid, 1-Decenoxid, 1-Undecenoxid, 1-Dodecenoxid, 4-Methyl-1,2-pentenoxid, Butadienmonoxid, Isoprenmonoxid, Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid, Cycloheptenoxid, Cyclooctenoxid, Styroloxid, Methylstyroloxid, Pinenoxid, ein- oder mehrfach epoxidierte Fette als Mono-, Di- und Triglyceride, epoxidierte Fettsäuren, $C_{1-C_{24}}$ -Ester von epoxidierten Fettsäuren, Epichlorhydrin, Glycidol, und Derivate des Glycidols, wie beispielsweise Methylglycidylether, Ethylglycidylether, 2-Ethylhexylglycidylether, Allylglycidylether, Glycidylmethacrylat sowie epoxidfunktionelle Alkyoxysilane, wie beispielsweise 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltripropoxysilan, 3-Glycidyloxypropyl-methyl-dimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropylethyl-diethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyl-trisopropoxysilan. Vorzugsweise werden als Alkylenoxide Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder 1,2-Butylenoxid eingesetzt. Besonders bevorzugt wird ein Überschuss an Propylenoxid und/oder 1,2-Butylenoxid eingesetzt. Die Alkylenoxide können dem Reaktionsgemisch einzeln, im Gemisch oder nacheinander zugeführt werden. Es kann sich um statistische oder um Block-Copolymere handeln. Werden die Alkylenoxide nacheinander dosiert, so enthalten die hergestellten Produkte (Polyetherpolyole) Polyetherketten mit Blockstrukturen.

Die H-funktionellen Starterverbindungen weisen Funktionalitäten von ≥ 2 bis ≤ 6 auf und sind vorzugsweise hydroxyfunktionell (OH-funktionell). 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, 5 methyloolgruppenhaltige Kondensate aus Formaldehyd und Phenol oder Melamin oder Harnstoff. Vorzugsweise wird als Starterverbindung 1,2-Propylenglykol und /oder Glycerin und/oder Trimethylolpropan und /oder Sorbitol eingesetzt.

Die Polyetherpolyole gemäß B) weisen vorzugsweise einen Gehalt von ≥ 0 bis ≤ 40 Gew.-%, besonders bevorzugt ≥ 0 bis ≤ 25 Gew.-% an Ethylenoxid auf.

10 Geeignete Isocyanat-Komponenten sind unter anderem die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, zum Beispiel 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 Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, 15 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 bestehend aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'- und 2,4'- und 2,2'- 20 Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat ("Mehrkern-MDI") eingesetzt.

Selbstverständlich können weiterhin in der Polyurethanweichschaum-Herstellung übliche Additive wie Stabilisatoren, Katalysatoren etc. mit verwendet werden.

Weitere Aspekte und Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden nachfolgend 25 beschrieben. Sie können beliebig miteinander kombiniert werden, sofern sich aus dem Zusammenhang nicht eindeutig das Gegenteil ergibt.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt in der gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente der Gesamtanteil an aus Kohlendioxid stammenden Einheiten in den vorhandenen Polyolen $\geq 2,0$ Gewichts-% bis $\leq 30,0$ Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht 30 der vorhandenen Polyole. Vorzugsweise beträgt dieser Anteil $\geq 5,0$ Gewichts-% bis $\leq 25,0$ Gewichts-%, besonders bevorzugt $\geq 8,0$ Gewichts-% bis $\leq 20,0$ Gewichts-%.

Zur Herstellung der Polyurethanweichschaumstoffe werden die Reaktionskomponenten nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren zur Umsetzung gebracht, wobei man sich oft maschineller

Einrichtungen bedient, z.B. solcher, die in der EP-A 355 000 beschrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen, die auch erfindungsgemäß in Frage kommen, werden im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1993, z.B. auf den Seiten 139 bis 265, beschrieben.

- 5 Die Polyurethanweichschaumstoffe können als Form- oder auch als Blockschaumstoffe hergestellt werden. Gegenstand der Erfindung sind daher ein Verfahren zur Herstellung der Polyurethanweichschaumstoffe, die nach diesen Verfahren hergestellten Polyurethanweichschaumstoffe, die nach diesen Verfahren hergestellten Polyurethanweichblockschaumstoffe bzw. Polyurethanweichformschaumstoffe, die Verwendung der Polyurethanweichschaumstoffe zur
- 10 Herstellung von Formteilen sowie die Formteile selbst. Die nach der Erfindung erhältlichen Polyurethanweichschaumstoffe finden beispielsweise folgende Anwendung: Möbelpolsterungen, Textileinlagen, Matratzen, Automobilsitze, Kopfstützen, Armlehnen, Schwämme, Schaumstofffolien zur Verwendung in Automobilteilen wie beispielsweise Dachhimmeln, Türseitenverkleidungen, Sitzauflagen und Bauelemente.
- 15 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen die Polyole gemäß A) und B) in den folgenden Gewichtsanteilen zueinander vor: ≥ 20 Gew.-% bis ≤ 80 Gew.-%, bevorzugt ≥ 50 Gew.-% bis ≤ 80 Gew.-%, besonders bevorzugt ≥ 55 Gew.-% bis 80 Gew.-% A), ≤ 80 Gew.-% bis ≥ 20 Gew.-%, bevorzugt ≤ 50 Gew.-% bis ≥ 20 Gew.-%, besonders bevorzugt ≤ 45 Gew.-% bis ≥ 20 Gew.-% B).
- 20 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist der Polyurethanweichschaumstoff eine Stauchhärte (40% Kompression) gemäß DIN EN ISO 1798 von $\geq 0,8$ kPa bis $\leq 12,0$ kPa, vorzugsweise $\geq 2,0$ kPa bis $\leq 8,0$ kPa auf.

- In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt die Kennzahl ≥ 85 bis ≤ 125 . Vorzugsweise liegt die Kennzahl in einem Bereich von ≥ 90 bis ≤ 120 . Die Kennzahl
- 25 (Index) gibt das prozentuale Verhältnis der tatsächlich eingesetzten Isocyanat-Menge zur stöchiometrischen, d.h. für die Umsetzung der OH-Äquivalente berechnete Menge an Isocyanat-Gruppen (NCO)-Menge an.

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

- In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens findet die Reaktion der
- 30 Isocyanat-Komponente mit der Isocyanat-reaktiven Komponente in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatoren statt. Als Katalysatoren können aliphatische tertiäre Amine (beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, 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 (beispielsweise N-Ethylmorpholin), aliphatische Amidine, cycloaliphatische Amidine, Harnstoff, Derivate des Harnstoffs (wie beispielsweise Aminoalkylharnstoffe, siehe zum Beispiel EP-A 0 176 013, insbesondere (3-
5 Dimethylaminopropylamin)-harnstoff) und Zinn-Katalysatoren (wie beispielsweise Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat, Zinn(II)-ethylhexanoat, Zinnricinoleat) eingesetzt werden.

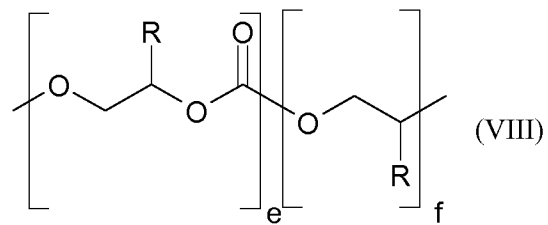
In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens findet die Reaktion in Gegenwart von Wasser als Treibmittel statt. Es ist möglich, dass weitere physikalische oder chemische Treibmittel wie z. B. flüssiges Kohlendioxid oder Dichlormethan anwesend sind.

10 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst die Isocyanat-Komponente 2,4-, 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat ("Mehrkern-MDI"). Bevorzugt ist ein Toluylendiisocyanat- Isomerengemisch aus 80 Gew.-% 2,4- und 20 Gew.-% 2,6-TDI.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weisen das oder die
15 Polyethercarbonatpolyole gemäß A) eine Hydroxylzahl von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g auf und sind erhältlich durch Copolymerisation von $\geq 2,0$ Gew.-% bis $\leq 30,0$ Gew.-% Kohlendioxid und ≥ 70 Gew.-% bis ≤ 98 Gew.-% Propylenoxid in Gegenwart eines hydroxyfunktionellen Startermolekül, wie beispielsweise Trimethylolpropan und/oder Glycerin und/oder Propylenglykol und/oder Sorbitol. Die Hydroxylzahl kann gemäß DIN 53240 bestimmt
20 werden.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weisen das oder die Polyole gemäß B) eine Hydroxylzahl von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 80 mg KOH/g auf und sind erhältlich durch Copolymerisation von ≥ 0 Gew.-% bis ≤ 40 Gew.-% Ethylenoxid und ≥ 60 Gew.-% bis ≤ 100 Gew.-% Propylenoxid in Gegenwart eines hydroxyfunktionellen
25 Startermoleküls, wie beispielsweise Trimethylolpropan und/oder Glycerin und/oder Propylenglykol und/oder Sorbitol. Die Hydroxylzahl kann gemäß DIN 53240 bestimmt werden.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß einer der vorstehenden Ausführungsformen, wobei das oder die Polyethercarbonatpolyole A) Blöcke gemäß Formel (VIII) mit einem Verhältnis von e/f von 2 : 1 bis 1 : 20 aufweisen.



Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin einen Polyurethanweichschaum, welcher durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich ist. Dessen Rohdichte gemäß DIN EN ISO 3386-1-98 kann im Bereich von $\geq 10 \text{ kg/m}^3$ bis $\leq 150 \text{ kg/m}^3$, vorzugsweise im Bereich von $\geq 15 \text{ kg/m}^3$ bis ≤ 60
5 kg/m^3 liegen.

Beispiele

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele weiter erläutert werden, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Es bedeuten:

5 Polyol B-1: trifunktionelles Polyetherpolyol auf Basis Glycerin mit Hydroxylzahl 48 mg KOH/g, erhalten durch Copolymerisation von 12 Gew.-% Ethylenoxid mit 88 Gew.-% Propylenoxid

Polyol A-1: trifunktionelles Polyethercarbonatpolyol auf Basis Glycerin mit Hydroxylzahl 50 mg KOH/g, erhalten durch Copolymerisation von 16 Gew.-% Kohlendioxid mit 84 Gew.-% Propylenoxid. Verhältnis e/f=1:3,6

10 Polyol A-2: trifunktionelles Polyethercarbonatpolyol auf Basis Glycerin mit Hydroxylzahl 50 mg KOH/g, erhalten durch Copolymerisation von 20,5 Gew.-% Kohlendioxid mit 79,5 Gew.-% Propylenoxid. Verhältnis e/f=1:2,8

Polyol A-3: trifunktionelles Polyethercarbonatpolyol auf Basis Glycerin mit Hydroxylzahl 49 mg KOH/g, erhalten durch Copolymerisation von 14 Gew.-% Kohlendioxid mit 86 Gew.-% Propylenoxid. Verhältnis e/f=1:4,1

15 Polyol A-4: trifunktionelles Polyethercarbonatpolyol auf Basis Glycerin mit Hydroxylzahl 51 mg KOH/g, erhalten durch Copolymerisation von 11,5 Gew.-% Kohlendioxid mit 88,5 Gew.-% Propylenoxid. Verhältnis e/f=1:4,9

Stabilisator 1: Siloxan-basierter Schaumstabilisator Tegostab® BF 2370, Evonik Goldschmidt

20 Isocyanat 1: Gemisch aus 80 Gew.-% 2,4- und 20 Gew.-% 2,6-Toluylendiisocyanat, erhältlich unter dem Namen Desmodur® T 80, Bayer MaterialScience AG

Katalysator 1: Bis-(2-dimethylamino-ethyl)-ether in Dipropylenglykol, erhältlich als Addocat® 108, Fa. Rheinchemie

Katalysator 2: Zinn(II)-ethylhexanoat, erhältlich als Dabco® T-9, Fa. Air Products

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

25 Die Stauchhärte wurde gemäß DIN EN ISO 3386-98 (bei 40% Verformung und 4. Zyklus) bestimmt.

Die Zugfestigkeit und Bruchdehnung wurden bestimmt gemäß DIN EN ISO 1798.

Die Hydroxylzahl wurde gemäß DIN 53240 bestimmt.

Aus dem CO₂-Gehalt, der Hydroxylzahl und dem eingesetzten Starter wurde für das jeweilige Polyethercarbonatpolyol jeweils das Verhältnis e/f (siehe Formel (VIII)) berechnet.

Das Steig-(Fließ-)vermögen eines schäumenden Reaktionsgemisches liefert eine wichtige Aussage über die Verarbeitbarkeit und die Qualität der verwendeten Rohstoffe.

- 5 Das Fließvermögen ist allgemein definiert als die Wegstrecke, welche der aus einer bestimmten Reaktionsgemischmenge mit festgelegtem Treibmittelgehalt entstehende Schaum in einem langgestreckten Hohlraum innerhalb der Abbindezeit zurücklegt. Im vorliegenden Fall ist das Fließvermögen gleichbedeutend mit dem Steigvermögen des schäumenden Reaktionsgemisches und wird als „Steighöhe“ gemessen.
- 10 Als langgestreckter Modellhohlkörper wird ein Metall-Fließrohr verwendet, welches in senkrechter Anordnung vom unteren Ende her ausgeschäumt wird. Während der Schaum aufsteigt, wird die Steighöhe in Abhängigkeit von der Zeit registriert.

- Das Metallrohr (Länge: 145 cm; Wandstärke: 2,5 cm; Innendurchmesser: 9,5 cm) verfügt über zwei Anschlüsse mit dem Wasserbad, die der Themrostatisierung dienen. Das Steigrohr wird so auf
- 15 42 °C temperiert. Danach wird eine Polyethylenschlauchfolie eingezogen, wobei das eine Ende um das untere Rohrende geschlagen wird. In das Steigrohr wird außerdem eine Scheibe an einem Faden mit Gegengewicht, über eine Rolle so eingehängt, dass die Scheibe mit dem unteren Rohrende abschließt.

- Die Rohstoffe des zu schäumenden Gemisches werden in einem spiralgewickelten Pappbecher mit
- 20 angebördelten Blechböden (140/ 137 x 96 x 1 mm) (Fa. Brüggen & Söhne, Düren, Deutschland) sofort in das untere Ende des Steigrohres bis zum Anschlag des überstehenden Blechbodenrandes eingeschoben und fixiert. Während der Schaum aufsteigt, wird in regelmäßigen Zeitabständen der zurückgelegte Weg ermittelt. Die Messung wird danach wiederholt. Zwischen zwei Messungen muss eine Wartezeit von mind. 15 min. eingelegt werden, damit das durch den Schaum erwärmte
- 25 Steigrohr auf 42°C abkühlen kann. Die Daten zweier Messungen werden gemittelt.
- Auf dem Steighöhe-Steigzeit-Diagramm kann die Steighöhe bei der Abbindezeit, der sog. h_A -Wert, ermittelt werden.

- Nachdem die Messzeit abgelaufen ist, werden die physikalischen Größen Raumtemperatur,
- 30 Rohrtemperatur, Schäumdruck und der barometrische Luftdruck automatisch erfasst. Um den Einfluss des barometrischen Luftdruckes für die Schaumhöhe zu kompensieren, wird aus den Messdaten der Schaumhöhe und dem gemessenen barometrischen Luftdruck die Schaumhöhe für den Normluftdruck von 1013 hPa nach der folgenden Formel (VII) umgerechnet.

$$\text{Höhe}_{\text{korr}} = \text{Luftdruck}_{\text{gemessen}} * \text{Höhe}_{\text{gemessen}} / 1013 \quad (\text{VII})$$

Es wurden Polyurethanschäume gemäß den in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Rezepturen hergestellt. Aufgeführt sind die Anteile der Komponenten in Gewichts-Teilen. Beispiele Nr. 1, 2, 4
5 und 7 und 8 sind Vergleichsbeispiele (Tabelle 1: (Vgl.)), Beispiele 3, 5 und 6 sind erfindungsgemäße Beispiele. Die Angabe "CO₂-Anteil im Gemisch" bezeichnet den CO₂-Anteil, ausgedrückt in Gewichts-%, im gegenüber Isocyanaten reaktiven Polyolgemisch (Polyole A, B, C, D, E gemäß Rezeptur).

Tabelle 1: Polyurethan-Weichschaumstoffe

Beispiel	1 (Vgl.)	2 (Vgl.)	3	4 (Vgl.)	5	6	7 (Vgl.)	8 (Vgl.)
Polyol B-1	100		25		50	35	10	
Polyol A-1		100				65		
Polyol A-2			75				90	
Polyol A-3				100	50			
Polyol A-4								100
Stabilisator 1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Katalysator 1	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Katalysator 2	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
Wasser	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Isocyanat 1	55,0	55,3	55,2	55,2	55,2	55,2	55,2	55,2
Index	108	108	108	108	108	108	108	108
Steighöhe im Rohr [cm]	77,1	69,9	72,1	70,6	73,8	76,7	68,9	70,2
Rohdichte [kg/m ³]	28,4	33,0	33,0	30,4	27,0	32,5	45,6	36,7
Stauchhärte [kPa]	4,8	5,7	6,0	5,1	4,7	5,4	8,2	6,1
Zugfestigkeit [kPa]	117	100	99	87	96	93	120	85
Bruchdehnung [%]	209	135	121	124	148	137	90	104
Druckverformungsrest [%]	7,3	6,3	7,4	5,4	6,7	6,9	12,4	7,8
CO ₂ -Anteil im Polyolgemisch [%]	0	16	15	14	10	10,5	18	11,5

Die Ergebnisse belegen, dass mit der erfindungsgemäßen Polyolmischung in Beispielen 3, 5 und 6 besseres Fließverhalten beobachtet wird als mit den Polyethercarbonatpolyolen bzw. - gemischen der Beispiele 2, 4, 7 und 8. Weiterhin weisen die in den erfindungsgemäßen Beispielen 3 erhaltenen Schaumstoffe auch eine höhere Stauchhärte auf, als die in den Vergleichsbeispielen 2 und 4. Das Vergleichsbeispiel 1, welches kein Polyethercarbonatpolyol enthält weist ein gutes Fließverhalten auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zu Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen durch Reaktion einer Isocyanat-Komponente mit einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente, wobei die gegenüber Isocyanaten reaktive Komponente die folgenden Bestandteile umfasst:
 - 5 A) ≥ 20 bis ≤ 80 Gew.-%, vorzugsweise ≥ 50 bis ≤ 80 Gew.-%, besonders bevorzugt ≥ 55 bis ≤ 80 Gew.-% eines Polyethercarbonatpolyols mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g erhältlich durch Copolymerisation von ≥ 2 Gew.-% bis ≤ 30 Gew.-% Kohlendioxid und ≥ 70 Gew.-% bis ≤ 98 Gew.-% einem oder mehreren Alkylenoxiden
 - 10 in Gegenwart eines oder mehrerer H-funktioneller Startermoleküle mit einer durchschnittlichen Funktionalität von ≥ 1 bis ≤ 6 , bevorzugt ≥ 1 bis ≤ 4 , besonders bevorzugt ≥ 2 bis ≤ 3 ,
wobei das Polyethercarbonatpolyol frei von terminalen Alkylenoxidblöcken ist, und
 - 15 B) ≤ 80 bis ≥ 20 Gew.-%, vorzugsweise ≤ 50 bis ≥ 20 Gew.-%, besonders bevorzugt ≤ 45 bis ≥ 20 Gew.-% eines Polyetherpolyols mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g, wobei das Polyetherpolyol frei von Carbonateinheiten ist,
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei Komponente A) erhältlich ist, indem
 - 20 (α) eine H-funktionelle Startersubstanz oder ein Gemisch aus mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen vorgelegt und gegebenenfalls Wasser und/oder andere leicht flüchtige Verbindungen durch erhöhte Temperatur und/oder reduziertem Druck entfernt werden ("Trocknung"), wobei der DMC-Katalysator der H-funktionellen Startersubstanz oder dem Gemisch von mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen vor oder nach der Trocknung zugesetzt wird,
 - 25 (β) zur Aktivierung eine Teilmenge (bezogen auf die Gesamtmenge der bei der Aktivierung und Copolymerisation eingesetzten Menge an Alkylenoxiden) von einem oder mehreren Alkylenoxiden zu der aus Schritt (α) resultierenden Mischung zugesetzt wird, wobei diese Zugabe einer Teilmenge an Alkylenoxid gegebenenfalls in Gegenwart von CO₂ erfolgen kann, und wobei dann die aufgrund
 - 30 der folgenden exothermen chemischen Reaktion auftretende Temperaturspitze

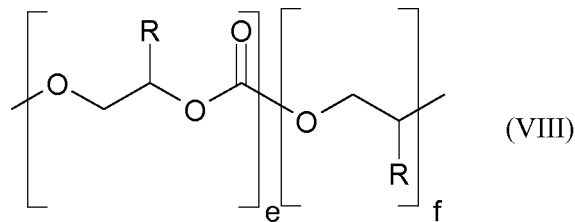
("Hotspot") und/oder ein Druckabfall im Reaktor jeweils abgewartet wird, und wobei der Schritt (β) zur Aktivierung auch mehrfach erfolgen kann,

- 5 (γ) ein oder mehrere der Alkylenoxide und Kohlendioxid zu der aus Schritt (β) resultierenden Mischung zugesetzt werden, wobei die in Schritt (γ) eingesetzten Alkylenoxide gleich oder verschieden sein können von den bei Schritt (β) eingesetzten Alkylenoxiden,

und wobei sich nach Schritt (γ) kein weiterer Alkoxylierungsschritt anschließt.

- 10 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei ein oder mehrere Alkylenoxide in Komponente A) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder 1,2-Butylenoxid sind.
- 15 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Komponente B) ≥ 0 bis ≤ 40 Gew.-% Ethylenoxideinheiten aufweist.
- 15 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei in der gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente ≥ 50 bis ≤ 80 Gew.-% A) und ≤ 50 bis ≥ 20 Gew.-% B) enthalten sind.
- 20 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei in der in der gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente ≥ 55 bis ≤ 80 Gew.-% A) und ≤ 45 bis ≥ 20 Gew.-% B) enthalten sind.
- 20 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei in der gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente der Gesamtanteil an aus Kohlendioxid stammenden Einheiten in den vorhandenen Polyolen $\geq 5,0$ Gewichts-% bis $\leq 25,0$ Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der vorhandenen Polyole, beträgt.
- 25 8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Polyethercarbonatpolyol A) eine Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 25 mg KOH/g bis ≤ 90 mg KOH/g aufweist.
- 25 9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Polyetherpolyol B) eine Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 80 mg KOH/g aufweist.
- 25 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Reaktion in Gegenwart von Wasser als Treibmittel stattfindet.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Isocyanat-Komponente 2,4-, 2,6-Toluyldiisocyanat (TDI), 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und/oder Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat ("Mehrkern-MDI") umfasst.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das Polyethercarbonatpolyol (A)
- 5 Blöcke gemäß Formel (VIII) mit einem Verhältnis e/f von 2:1 bis 1:20 aufweist.



13. Polyurethanweisschaum, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12.
14. Verwendung des Polyurethanweisschaums gemäß Anspruch 13 zur Herstellung von
- 10 Möbelpolsterungen, Textileinlagen, Matratzen, Automobilsitze, Kopfstützen, Armlehnen, Schwämme, Schaumstofffolien zur Verwendung in Automobilteilen wie beispielsweise Dachhimmeln, Türseitenverkleidungen, Sitzauflagen und Bauelementen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/075357

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/48 C08G64/18 C08G64/34 C08G18/44 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	EP 2 530 101 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 5 December 2012 (2012-12-05) paragraphs [0001], [0006], [0052], [0089]; claim 12; examples 3-6 -----	1-14
A	US 8 247 467 B2 (MIJOLOVIC DARIJO [DE] ET AL) 21 August 2012 (2012-08-21) column 5, lines 17-30 -----	1-14
A	US 2009/239964 A1 (SASAKI TAKAYUKI [JP] ET AL) 24 September 2009 (2009-09-24) paragraphs [0036], [0037], [0224] claims 1,5,9 -----	1-14
A	US 6 096 238 A (LUTTER HEINZ-DIETER [DE] ET AL) 1 August 2000 (2000-08-01) column 5; table 3 -----	1-14
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">13 January 2015</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">19/01/2015</div>
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 <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Bezard, Stéphane</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/075357

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2530101	A1	05-12-2012	CA 2837624 A1 06-12-2012
			CN 103703052 A 02-04-2014
			EP 2530101 A1 05-12-2012
			EP 2714770 A1 09-04-2014
			JP 2014515429 A 30-06-2014
			KR 20140035455 A 21-03-2014
			SG 195061 A1 30-12-2013
			US 2014107245 A1 17-04-2014
			WO 2012163944 A1 06-12-2012
US 8247467	B2	21-08-2012	AT 514726 T 15-07-2011
			CN 101535364 A 16-09-2009
			DK 2091990 T3 26-09-2011
			EP 2091990 A1 26-08-2009
			ES 2366931 T3 26-10-2011
			JP 2010509479 A 25-03-2010
			KR 20090088377 A 19-08-2009
			US 2009306239 A1 10-12-2009
			WO 2008058913 A1 22-05-2008
US 2009239964	A1	24-09-2009	AU 2007301112 A1 03-04-2008
			CN 101516954 A 26-08-2009
			EP 2067804 A1 10-06-2009
			JP 5239864 B2 17-07-2013
			KR 20090068216 A 25-06-2009
			TW 200835706 A 01-09-2008
			US 2009239964 A1 24-09-2009
			WO 2008038678 A1 03-04-2008
US 6096238	A	01-08-2000	AT 170889 T 15-09-1998
			CA 2146388 A1 07-10-1995
			DE 4411781 A1 12-10-1995
			DK 0676434 T3 07-06-1999
			EP 0676434 A1 11-10-1995
			ES 2120093 T3 16-10-1998
			JP H08109235 A 30-04-1996
			US 6096238 A 01-08-2000

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/48 C08G64/18 C08G64/34 C08G18/44 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE 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	EP 2 530 101 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 5. Dezember 2012 (2012-12-05) Absätze [0001], [0006], [0052], [0089]; Anspruch 12; Beispiele 3-6 -----	1-14
A	US 8 247 467 B2 (MIJOLOVIC DARIJO [DE] ET AL) 21. August 2012 (2012-08-21) Spalte 5, Zeilen 17-30 -----	1-14
A	US 2009/239964 A1 (SASAKI TAKAYUKI [JP] ET AL) 24. September 2009 (2009-09-24) Absätze [0036], [0037], [0224] Ansprüche 1,5,9 -----	1-14
A	US 6 096 238 A (LUTTER HEINZ-DIETER [DE] ET AL) 1. August 2000 (2000-08-01) Spalte 5; Tabelle 3 -----	1-14
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 13. Januar 2015		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 19/01/2015
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/EP2014/075357

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2530101	A1	05-12-2012	CA 2837624 A1 06-12-2012
			CN 103703052 A 02-04-2014
			EP 2530101 A1 05-12-2012
			EP 2714770 A1 09-04-2014
			JP 2014515429 A 30-06-2014
			KR 20140035455 A 21-03-2014
			SG 195061 A1 30-12-2013
			US 2014107245 A1 17-04-2014
			WO 2012163944 A1 06-12-2012

US 8247467	B2	21-08-2012	AT 514726 T 15-07-2011
			CN 101535364 A 16-09-2009
			DK 2091990 T3 26-09-2011
			EP 2091990 A1 26-08-2009
			ES 2366931 T3 26-10-2011
			JP 2010509479 A 25-03-2010
			KR 20090088377 A 19-08-2009
			US 2009306239 A1 10-12-2009
			WO 2008058913 A1 22-05-2008

US 2009239964	A1	24-09-2009	AU 2007301112 A1 03-04-2008
			CN 101516954 A 26-08-2009
			EP 2067804 A1 10-06-2009
			JP 5239864 B2 17-07-2013
			KR 20090068216 A 25-06-2009
			TW 200835706 A 01-09-2008
			US 2009239964 A1 24-09-2009
			WO 2008038678 A1 03-04-2008

US 6096238	A	01-08-2000	AT 170889 T 15-09-1998
			CA 2146388 A1 07-10-1995
			DE 4411781 A1 12-10-1995
			DK 0676434 T3 07-06-1999
			EP 0676434 A1 11-10-1995
			ES 2120093 T3 16-10-1998
			JP H08109235 A 30-04-1996
			US 6096238 A 01-08-2000
