



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 18/48, 18/50, C08J 9/12, 9/14		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/55528 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Dezember 1998 (10.12.98)
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP98/03039		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Internationales Anmeldedatum:	22. Mai 1998 (22.05.98)		
(30) Prioritätsdaten:	197 23 193.4	3. Juni 1997 (03.06.97)	DE
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>):	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).		
(72) Erfinder; und			Veröffentlicht
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>):	HEINEMANN, Torsten [DE/DE]; Andreas-Gryphiusstrasse 7, D-51065 Köln (DE). DIETRICH, Werner [DE/DE]; Am Thelen Siefen 8, D-51519 Odenthal (DE). KLÄN, Walter [DE/DE]; August-Kekulé-Strasse 12, D-51373 Leverkusen (DE).		<i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(74) Gemeinsamer Vertreter:	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CLOSED-CELL RIGID POLYURETHANE FOAMS HAVING LOW THERMAL CONDUCTIVITY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GESCHLOSSENZELLIGEN POLYURETHAN-HARTSCHAUMSTOFFEN MIT GERINGER WÄRMELEITFÄHIGKEIT

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing rigid polyurethane foams from polyols, polyisocyanates, expansion agents and possibly foaming agents. Said method is characterized in that the rigid polyurethane foam is obtained by reacting A. a polyol component containing (1) 40 to 80 weight percent of a polyethylene oxide/propylene oxide polyether having a molar mass of 300 to 800 and based on sucrose or sorbitol, (2) 3 to 40 weight percent of a polyethylene oxide/propylene oxide polyether having of molar mass of 300 to 800 and based on an aromatic mono-, di- or polyamine, (3) 3 to 40 weight percent of a polyethylene oxide/propylene oxide polyether having a molar mass of 200 to 800 and based on an aliphatic mono-, di- or polyamine, (4) 3 to 40 weight percent of a linear polyethylene oxide/propylene oxide polyether having a molar mass of 500 to 1500, (5) possibly other compounds having a molar mass of 150 to 12500 g/Mol and at least two hydrogen atoms reactive to isocyanates, (6) catalysts, (7) water, (8) expansion agents from the group of alkanes, cycloalkanes, hydrofluorochlorohydrocarbons, hydrofluorohydrocarbons, and (9) possibly auxiliary agents and/or additives, with B. an organic and/or modified organic polyisocyanate having an NCO content of between 20 and 48 weight percent.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen aus Polyolen und Polyisocyanaten sowie Treibmitteln und gegebenenfalls Schaumhilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyurethan-Hartschaumstoff erhalten wird durch Umsetzung von: A) einer Polyolkomponente, enthaltend (1) 40 – 80 Gew.-% eines auf Sucrose oder Sorbitol basierenden Polyethylenoxid/propylenoxidpolyethers der Molmasse 300 – 800; (2) 3 – 40 Gew.-% eines auf einem aromatischen Mono-, Di- oder Polyamin basierendem Polyethylenoxid/propylenoxidpolyethers der Molmasse 300 – 800; (3) 3 – 40 Gew.-% eines auf einem aliphatischen Mono-, Di- oder Polyamin basierendem Polyethylenoxid/propylenoxidpolyethers der Molmasse 200 – 800; (4) 3 – 40 Gew.-% eines linearen Polyethylenoxid/propylenoxidpolyethers der Molmasse 500 – 1500; (5) gegebenenfalls weitere, mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen vom Molekulargewicht 150 bis 12500 g/Mol; (6) Katalysatoren; (7) Wasser; (8) Treibmitteln aus der Gruppe der Alkane, Cycloalkane, Hydrofluorochlorkohlenwasserstoffe, Hydrofluorkohlenwasserstoffe; (9) gegebenenfalls Hilfs- und/oder Zusatzstoffen mit B) einem organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 20 bis 48 Gew.-%.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von geschlossenzelligen Polyurethan-Hartschaumstoffen mit geringer Wärmeleitfähigkeit

5 Polyurethan-Hartschaumstoffe finden aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit Anwendung bei der Dämmung von Kühl- und Gefriergeräten, von industriellen Anlagen, Tanklagern, Rohrleitungen, im Schiffsbau sowie in der Bauindustrie. Eine zusammenfassende Übersicht über Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen und ihre Verwendung findet sich im Kunststoff-Handbuch, Band 7 (Polyurethane), 2. Auflage 1983, herausgegeben von Dr. Günter Oertel (Carl Hanser Verlag, München).

10

Die Wärmeleitfähigkeit eines weitgehend geschlossenzelligen Polyurethan-Hartschaumstoffes ist in starkem Maße abhängig von der Art des verwendeten Treibmittels bzw. Zellgases. Als besonders geeignet hatten sich hierfür die vollhalogenierten Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) erwiesen, insbesondere Trichlorfluormethan (R11), welches eine besonders geringe Wärmeleitfähigkeit aufweist. Diese Stoffe sind chemisch inert und ungiftig. Vollhalogenierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe gelangen jedoch infolge ihrer hohen Stabilität in die Stratosphäre, wo sie aufgrund ihres Gehaltes an Chlor zum Abbau des dort vorhandenen Ozons beitragen (Molina, Rowland, Nature 249 (1974) 810).

15

Als Ersatz für Fluorchlorkohlenwasserstoffe wurde vorgeschlagen Hydrofluoralkane wie z.B. R 141b (Dichlorfluorethan) als Treibmittel zu verwenden (US PS 5272183).

20

Weiter wurde vorgeschlagen (EP 344 537, US-PS 4 931 482), als Treibmittel teil-fluorierte Kohlenwasserstoffe (Hydrofluoralkane), die noch mindestens eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung aufweisen, zu verwenden. Stoffe dieser Verbindungs-klasse enthalten keine Chloratome und weisen infolgedessen einen ODP-Wert (Ozone Depletion Potential) von Null auf (zum Vergleich: R11: ODP = 1). Typische Vertreter dieser Substanzklasse sind z.B. 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan (R356) oder 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (245fa).

Weiterhin ist aus der EP 0 421 269 bekannt Cyclopentan oder Cyclopentan in Mischung mit anderen Alkanen wie z.B. i-Butan, n-Butan, n-Pantan oder iso-Pantan als Treibmittel zu verwenden.

5 Je nach eingesetztem Treibmittel muß die Polyolformulierung modifiziert werden, um Polyurethan-Hartschaumstoffe vergleichbarer geringer Wärmeleitfähigkeit zu erhalten. Wünschenswert wären daher Polyolformulierungen, die bei Verwendung unterschiedlicher Treibmittelsysteme Hartschaumstoffe ähnlicher Wärmeleitfähigkeit ergeben, ohne daß hierfür auch aus Kostengründen ungünstige Rezepturänderungen oder Änderungen der maschinellen Parameter an der Verschäumungsrezeptur notwendig werden.

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung geschlossenzelliger Polyurethan-Hartschaumstoffe mit geringer Wärmeleitfähigkeit 15 aufzufinden, bei dem auch bei Verwendung unterschiedlicher Treibmittelsysteme Polyurethan-Hartschaumstoffe mit ähnlich geringer Wärmeleitfähigkeit erhalten werden können.

Überraschenderweise wurden nun Polyolformulierungen gefunden, welche mit allen 20 genannten Ersatzstoffen für Fluorchlorkohlenwasserstoffe, insbesondere Cyclopentan, Cyclopentan/i-Butan - Mischungen, Cyclopentan/i-Pantan - Mischungen, R 141 b, R 245 fa verschäumt werden können und immer Polyurethanhartschaumstoffe mit ähnlich geringer Wärmeleitfähigkeit und hervorragendem Eigenschaftsprofil ergeben, die sich insbesondere zur Dämmung von Kühl- und Gefriergeräten eignen. Dies ist für den 25 Verarbeiter solcher Formulierungen besonders vorteilhaft, da bei einem eventuellem Treibmittelwechsel, z.B. aus gesetzlichen Gründen, keine besondere Anpassung maschineller Parameter und keine Änderung der Lagerhaltung erforderlich wird und somit ein Treibmittelwechsel schnell und kostengünstig durchgeführt werden kann.

30 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von geschlossenzelligen Polyurethan Hartschaumstoffen mit geringer Wärmeleitfähigkeit aus Polyolen und Polyisocyanaten sowie Treibmitteln und gegebenenfalls Schaumhilfsmitteln, dadurch

- 3 -

gekennzeichnet, daß der Polyurethan-Hartschaumstoff erhalten wird durch Umsetzung von

A. einer Polyolkomponente, enthaltend

5

- (1) 40 - 80 Gew.-% eines auf Sucrose oder Sorbitol basierenden Polyethylenoxid/propylenoxidpolyethers der Molmasse 300 - 800,
- (2) 3 - 40 Gew.-% eines auf einem aromatischem Mono-, Di- oder Polyamin basierendem Polyethylenoxid/propylenoxidpolyethers der Molmasse 300 - 800,
- (3) 3 - 40 Gew.-% eines auf einem aliphatischem Mono-, Di- oder Polyamin basierendem Polyethylenoxid/propylenoxidpolyethers der Molmasse 200 - 800,
- (4) 3 - 40 Gew.-% eines linearen Polyethylenoxid/propylenoxidpolyethers der Molmasse 500 - 1 500,
- (5) gegebenenfalls weitere, mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen vom Molekulargewicht 150 bis 12 500 g/Mol
- (6) Katalysatoren,
- (7) Wasser,
- (8) Treibmitteln aus der Gruppe der Alkane, Cycloalkane, Hydrofluorchlorkohlenwasserstoffe, Hydrofluorkohlenwasserstoffe und
- (9) gegebenenfalls Hilfs- und/oder Zusatzstoffen

15

20

25

30

mit

- B. einem gegebenenfalls modifizierten Polyisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 20 bis 48 Gew.-%.

5 Erfindungsgemäß eingesetzte Polyolformulierungen enthalten eine, mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisende Verbindungen vom Molekulargewicht 300 bis 800 g/Mol. Sie werden erhalten durch Polyaddition von Alkylenoxiden wie beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Dodecyloxid oder Styroloxid, vorzugsweise Propylenoxid oder Ethylenoxid an Starterverbindungen. Als Starterverbindungen werden mehrwertige Alkohole wie Sucrose und Sorbitol sowie Mischungen dieser Alkohole mit Wasser, Glycerin, Propylenglykol, Ethylenglykol oder Diethylenglykol verwendet. Mittels dieser erfundungsgemäß zu verwendenden Polyole können die in der Praxis üblicherweise geforderten mechanischen Eigenschaften der Polyurethan-Hartschaumstoffe erreicht werden.

15

Erfindungsgemäß eingesetzte Polyolformulierungen enthalten weiter mindestens eine, mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisende Verbindungen vom Molekulargewicht 300 bis 800 g/Mol, die erhalten werden durch Polyaddition von Alkylenoxiden wie beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Dodecyloxid oder Styroloxid, vorzugsweise Propylenoxid oder Ethylenoxid an aromatische Mono-, Di-, oder Polyamine wie Anilin, Phenylendiamine, Toluylendiamine (2,3-Toluylendiamin, 3,4-Toluylendiamin, 2,4-Toluylendiamin, 2,5-Toluylendiamin, 2,6-Toluylendiamin oder Gemische der genannten Isomeren), 2,2'-Diaminodiphenylmethan, 2,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan oder Gemische dieser Isomeren.

25

Erfindungsgemäß eingesetzte Polyolformulierungen enthalten weiter mindestens eine, mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisende Verbindungen vom Molekulargewicht 200 bis 800 g/Mol, die erhalten werden durch Polyaddition von Alkylenoxiden wie beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Dodecyloxid oder Styroloxid, vorzugsweise Propylenoxid oder Ethylenoxid an aromatische Mono-, Di-, oder Polyamine wie Ethylendiamin, Oligomere des Ethy-

30

lendiamins (beispielsweise Diethylentriamin, Triethylenteramin oder Pentaethylenhexamin), Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Methyl- oder N-Ethyl-diethanolamin, 1,3-Propylendiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-Hexamethylendiamin.

5

Erfnungsgemäß eingesetzte Polyolformulierungen enthalten weiter eine, mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisende Verbindungen vom Molekulargewicht 500 bis 1 500 g/Mol. Sie werden erhalten durch Polyaddition von Alkylenoxiden wie beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Dodecyloxid oder Styroloxid, vorzugsweise Propylenoxid oder Ethylenoxid an Starterverbindungen wie Wasser, Propylenglykol, Ethylenglykol oder Diethylenglykol.

10

Im erfundungsgemäßen Verfahren können die in der Polyurethanchemie üblichen Katalysatoren verwendet werden. Beispiele für derartige Katalysatoren sind: Triethylendiamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, Tetramethylendiamin, 1-Methyl-4-dimethylaminoethylpiperazin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N',N''-Tris(dimethylaminopropyl)-hexahydrotriazin, Dimethylaminopropylformamid, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetrametylbutandiamin, Tetramethylhexandiamin, Pentamethyldiethylentriamin, Tetramethyldiaminoethylether, Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2,3-Dimethyl-3,4,5,6,-tetrahydropyrimidin, Triethanolamin, Diethanolamine, Triisopropanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Ethyldiethanolamin, Dimethylethanolamin, Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat, Zinn-(II)-laurat, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat, Dioctylzinndiacetat, Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Tetramethylammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Natriumhydroxid, oder Gemische dieser oder ähnlicher Katalysatoren.

20

25

30

Die im erfundungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polyolformulierungen enthalten 0,5 bis 7,0 Gew.-Teile, vorzugsweise 1,0 bis 3,0 Gew.-Teile Wasser pro 100 Gew.-Teile Polyolkomponente A.

- 6 -

Erfindungsgemäß werden Treibmittel aus der Gruppe der Alkane, insbesondere mit 4 bis 5 C-Atomen, wie z.B. i-Pantan, n-Pantan, n-Butan, Isobutan, 2,2-Dimethylbutan, oder Cycloalkane, insbesondere Cyclopantan oder Cyclohexan, oder Hydrofluorchlor-kohlenwasserstoffe, vorzugsweise R 141b (Dichlorfluorethan) oder Hydrofluorkohlenwasserstoffe, vorzugsweise R 245fa sowie Gemische der genannten Treibmittel verwendet.

Als Isocyanat-Komponente sind z. B. aromatische Polyisocyanate, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel



in der

15

n 2 bis 4, vorzugsweise 2, und

Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10, C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10, C-Atomen, einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13, C-Atomen bedeuten, z.B. solche Polyisocyanate, wie sie in der DE-OS 28 32 253, Seiten 10 bis 11, beschrieben werden.

25 Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z. B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren ("TDI"), Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI") und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate "modifizierte Polyisocyanate", insbesondere modifizierte Polyisocyanate, die sich vom

2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanat ableiten.

5 Verwendet werden können auch Prepolymere aus den genannten Isocyanaten und organischen Verbindungen mit mindestens einer Hydroxylgruppe, wie beispielsweise 1 bis 4 Hydroxylgruppen aufweisende Polyol- oder Polyesterkomponenten vom Molekulargewicht 60 bis 1 400.

10 Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlämmkreide, können mitverwendet werden.

15 Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl Hanser Verlag, 20 München 1966, z. B. auf den Seiten 121 bis 205, und 2. Auflage 1983, herausgegeben von G. Oertel (Carl Hanser Verlag, München) beschrieben.

25 Bei der Schaumherstellung wird erfindungsgemäß die Verschäumung in geschlossenen Formen durchgeführt. Dabei wird das Reaktionsgemisch in eine Form eingetragen. Als Formmaterial kommt Metall, z.B. Aluminium, oder Kunststoff, z.B. Epoxiharz, in Frage. In der Form schäumt das schäumfähige Reaktionsgemisch auf und bildet den Formkörper. Die Formverschäumung kann dabei so durchgeführt werden, daß das Formteil an seiner Oberfläche Zellstruktur aufweist. Sie kann aber auch so durchgeführt werden, daß das Formteil eine Kompakte Haut und einen zelligen Kern aufweist. 30 Erfindungsgemäß geht man im erstgenannten Fall so vor, daß man in die Form so viel Schäumfähiges Reaktionsgemisch einträgt, daß der gebildete Schaumstoff die Form gerade ausfüllt. Die Arbeitsweise im letztgenannten Fall besteht darin, daß man mehr

- 8 -

schäumfähiges Reaktionsgemisch in die Form einträgt, als zur Ausfüllung des Forminnern mit Schaumstoff notwendig ist. Im letzteren Fall wird somit unter "over-charging" gearbeitet, eine derartige Verfahrensweise ist z.B. aus den US-PS 3 178 490 und 3 182 104 bekannt.

5

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Ausschäumung von Hohlräumen von Kühl- und Gefriergeräten verwendet. Selbstverständlich können auch Schaumstoffe durch Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten Doppeltransportverfahren hergestellt werden.

10

Die nach der Erfindung erhältlichen Hartschaumstoffe finden Anwendung z.B. im Bauwesen sowie für die Dämmung von Fernwärmerohren und Containern.

15

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Hartschaumstoffe als Zwischenschicht für Verbundelemente und zum Ausschäumen von Hohlräumen im Kühlmöbelhaus.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch in ihrem Umfang zu begrenzen.

20

Beispiele

Eingesetzte Rohstoffe:

5 Polyol A: Polypropylenoxid/ethylenoxid-Polyether der Molmasse 550 auf Basis Sucrose/Glycerin

Polyol B: Polypropylenoxid/ethylenoxid-Polyether der Molmasse 560 auf Basis eines Gemisches aus 2,3- und 3,4-Toluylendiamin

10 Polyol C: Polypropylenoxid-Polyether der Molmasse 540 auf Basis Ethylen-diamin

Polyol D: Polypropylenoxid-Polyether der Molmasse 900 auf Basis Propylen-glykol

Aus den Polyethern A - D wird eine erfindungsgemäße Mischung im Verhältnis 50:25:15:10 (w:w:w:w) hergestellt. Diese Mischung wird gemäß den Rezepturen, die in folgender Tabelle angegeben sind auf einer Hochdruckmaschine HK 270 der Fa. Hennecke bei 20°C zu Poylurethanhartschaumstoffen verarbeitet.

Katalysator: Dimethylcyclohexylamin (Bayer AG, Leverkusen)

Silikonstabilisator: handelsüblicher Silikonstabilisator der Fa. Goldschmidt AG, Essen

Cyclopentan: Fa. Erdölchemie, Dormagen

iso-Butan: Fa. Linde AG

25 iso-Pentan: Fa. Exxon

R 141b: Fa. Solvay

R 245 fa: Fa. Allied Signal

Isocyanat: „polymeres MDI“ Desmodur® 44V20 (Bayer AG Leverkusen)

- 10 -

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
Polyolmischung	100	100	100	100	100
Silikonstabilisator	2	2	2	2	2
Katalysator					
c-Pentan	14				
c-Pentan/i-Butan (80:20)		14			
c-Pentan/i-Pentan (80:20)			14		
R 141 b				31	
R 245 fa					28
Isocyanat	142	142	142	142	142
Freie Rohdichte (kg/m ³)	22,0	21,6	21,0	21,8	24
Kernrohdichte (kg/m ³)	32,6	31,5	31,0	31,4	32
Wärmeleitzahl nach DIN 52616-77 (mW/m·K)	20,6	21,4	21,6	18,5	19,9
Druckfestigkeit nach DIN 52421-84 (MPa)	0,15	0,15	0,15	0,13	0,16
Formstabilität nach DIN 53431-77, 3h, -30°C; Dimensionsänderung in %	0	0	0	0	0

5 Die Beispiele 1 bis 5 zeigen, daß bei Verschäumung der erfindungsgemäß Polyol-formulierung mit marktüblichen Treibmitteln immer Hartschaumstoffe mit hervor-ragenden praxisgerechten Eigenschaften erhalten werden; dies bei einer für den Fach-mann erkennbar niedrigen Kernrohdichte.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen aus Polyolen und Polyisocyanaten sowie Treibmitteln und gegebenenfalls Schaumhilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyurethan Hartschaumstoff erhalten wird durch Umsetzung von

5 A. einer Polyolkomponente, enthaltend

10 (1) 40 - 80 Gew.-% eines auf Sucrose oder Sorbitol basierenden Polyethylenoxid/propylenoxidpolyethers der Molmasse 300 - 800,

15 (2) 3 - 40 Gew.-% eines auf einem aromatischem Mono-, Di- oder Polyamin basierendem Polyethylenoxid/propylenoxidpolyethers der Molmasse 300 - 800,

20 (3) 3 - 40 Gew.-% eines auf einem aliphatischem Mono-, Di- oder Polyamin basierendem Polyethylenoxid/propylenoxidpolyethers der Molmasse 200 - 800,

(4) 3 - 40 Gew.-% eines linearen Polyethylenoxid/propylenoxidpolyethers der Molmasse 500 - 1500,

25 (5) gegebenenfalls weitere, mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen vom Molekulargewicht 150 bis 12 500 g/Mol

(6) Katalysatoren,

30 (7) Wasser,

(8) Treibmitteln aus der Gruppe der Alkane, Cycloalkane, Hydrofluorchlorkohlenwasserstoffe, Hydrofluorkohlenwasserstoffe,

(9) gegebenenfalls Hilfs- und/oder Zusatzstoffen

5

mit

B. einem organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 20 bis 48 Gew.-%.

10

2. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente (1) ein Sucrose gestarteter Polyether auf Basis von 70 bis 100 Gew.-% 1,2-Propylenoxid und 0 bis 30 Gew.-% Ethylenoxid ist.

15

3. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente (2) ein auf Basis von 70 bis 100 Gew.-% 1,2-Propylenoxid und 0 bis 30 Gew.-% Ethylenoxid gestartetes o-Toluylendiamin ist.

20

4. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente (3) ein Ethylendiamin gestarter Polyether auf Basis von 50 bis 100 Gew.-% 1,2-Propylenoxid und 0 bis 50 Gew.-% Ethylenoxid ist.

25

5. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente (1) ein Sorbitol gestarter Polyether auf Basis von 70 bis 100 Gew.-% 1,2-Propylenoxid und 0 bis 30 Gew.-% Ethylenoxid ist.

30

6. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente (4) ein Propylenglykol

gestarteter Polyether auf Basis von 70 bis 100 Gew.-% 1,2-Propylenoxid und 0 bis 30 Gew.-% Ethylenoxid ist.

7. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt 0,5 bis 7,0 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile Polyolkomponente A beträgt.
5
8. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel (8) Cyclopentan und/oder Cyclohexan eingesetzt wird.
10
9. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel (8) Gemische aus n- und/oder i-Pantan und/oder Cyclopentan und/oder Cyclohexan eingesetzt werden.
15
10. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel (8) Gemische aus Cyclopentan mit n-Butan und/oder Isobutan und/oder 2,2-Dimethylbutan eingesetzt werden.
20
11. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel (8) n- und/oder i-Pantan verwendet wird.
25
12. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel (8) 1,1,1-Dichlorfluorethan (R 141 b) oder 1,1,1,3,3-Pantanfluorpropan (R 245fa) eingesetzt wird.
30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/03039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G18/48 C08G18/50 C08J9/12 C08J9/14

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)

IPC 6 C08G C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 16477 A (BASF AG ;BASF CORP (US)) 9 May 1997 see page 7, line 21 - page 8, line 14 see table 5 ---	1-12
A	US 5 173 517 A (KUROISHI KAZUYOSHI ET AL) 22 December 1992 see table 1 see claims 1,5 ---	1-12
A	EP 0 443 158 A (HITACHI LTD) 28 August 1991 see table 1 see claims 1,4 ---	1-12

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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 document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

27 August 1998

07/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/03039

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	H. YOSHIMURA, ET AL.: "An insight into the characteristics of a nucleation catalyst in CFC-free rigid foam systems" 35TH ANNUAL POLYURETHANE TECHNICAL/MARKETING CONFERENCE, 9 - 12 October 1994, pages 300-310, XP000654827 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03039

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9716477	A	09-05-1997	US 5525641 A		11-06-1996
			US 5547998 A		20-08-1996
			US 5523334 A		04-06-1996
			AU 7298396 A		22-05-1997
			CA 2182739 A		02-05-1997
			EP 0858477 A		19-08-1998
			US 5648019 A		15-07-1997
			US 5684057 A		04-11-1997
			US 5677359 A		14-10-1997
			CA 2182741 A		02-05-1997
			CA 2182740 A		02-05-1997
US 5173517	A	22-12-1992	JP 2653884 B		17-09-1997
			JP 3091522 A		17-04-1991
EP 0443158	A	28-08-1991	JP 3243614 A		30-10-1991
			AT 125830 T		15-08-1995
			CN 1054254 A, B		04-09-1991
			DE 69021363 D		07-09-1995
			DE 69021363 T		25-01-1996
			DK 443158 T		18-09-1995
			ES 2075126 T		01-10-1995
			GR 3017620 T		31-01-1996
			KR 9407021 B		03-08-1994
			US 5216040 A		01-06-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03039

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 6 C08G18/48 C08G18/50 C08J9/12 C08J9/14		
<p>Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK</p> <p>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</p> <p>Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C08G C08J</p> <p>Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen</p> <p>Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)</p>		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97 16477 A (BASF AG ;BASF CORP (US)) 9.Mai 1997 siehe Seite 7, Zeile 21 - Seite 8, Zeile 14 siehe Tabelle 5 ---	1-12
A	US 5 173 517 A (KUROISHI KAZUYOSHI ET AL) 22.Dezember 1992 siehe Tabelle 1 siehe Ansprüche 1,5 ---	1-12
A	EP 0 443 158 A (HITACHI LTD) 28.August 1991 siehe Tabelle 1 siehe Ansprüche 1,4 ---	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>^o 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" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum 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 Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>		
<p>Datum des Abschlusses der internationalen Recherche</p> <p style="text-align: center;">27.August 1998</p>		<p>Absendedatum des internationalen Recherchenberichts</p> <p style="text-align: center;">07/09/1998</p>
<p>Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde</p> <p>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016</p>		<p>Bevollmächtigter Bediensteter</p> <p style="text-align: center;">Heidenhain, R</p>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTInternationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/03039**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	H. YOSHIMURA, ET AL.: "An insight into the characteristics of a nucleation catalyst in CFC-free rigid foam systems" 35TH ANNUAL POLYURETHANE TECHNICAL/MARKETING CONFERENCE, 9. - 12. Oktober 1994, Seiten 300-310, XP000654827 -----	1-12
1		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03039

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9716477 A	09-05-1997	US	5525641 A	11-06-1996
		US	5547998 A	20-08-1996
		US	5523334 A	04-06-1996
		AU	7298396 A	22-05-1997
		CA	2182739 A	02-05-1997
		EP	0858477 A	19-08-1998
		US	5648019 A	15-07-1997
		US	5684057 A	04-11-1997
		US	5677359 A	14-10-1997
		CA	2182741 A	02-05-1997
		CA	2182740 A	02-05-1997
US 5173517 A	22-12-1992	JP	2653884 B	17-09-1997
		JP	3091522 A	17-04-1991
EP 0443158 A	28-08-1991	JP	3243614 A	30-10-1991
		AT	125830 T	15-08-1995
		CN	1054254 A,B	04-09-1991
		DE	69021363 D	07-09-1995
		DE	69021363 T	25-01-1996
		DK	443158 T	18-09-1995
		ES	2075126 T	01-10-1995
		GR	3017620 T	31-01-1996
		KR	9407021 B	03-08-1994
		US	5216040 A	01-06-1993