

**WO 2015/011269 A1**

**(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**

**29. Januar 2015 (29.01.2015)**

**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer**  
**WO 2015/011269 A1**

**(51) Internationale Patentklassifikation:**

*C08G 18/00* (2006.01)    *C08G 18/18* (2006.01)  
*C08G 18/76* (2006.01)    *C08G 18/20* (2006.01)  
*C08G 18/48* (2006.01)    *C08G 101/00* (2006.01)

**(81) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2014/066044

**(22) Internationales Anmeldedatum:**

25. Juli 2014 (25.07.2014)

**(25) Einreichungssprache:** Deutsch

**(26) Veröffentlichungssprache:** Deutsch

**(30) Angaben zur Priorität:**  
13178203.9    26. Juli 2013 (26.07.2013)    EP

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

**(72) Erfinder:** PRISOK, Frank; Vossweg 4, 49448 Lemförde (DE). KAMM, Andre; Akazienweg 5, 49163 Bohmte (DE). HARMS, Michael; Steinstraße 10, 49356 Diepholz (DE).

**(74) Anwalt:** ALTMANN, Andreas; Herzog Fiesser & Partner Patentanwälte PartG mbB, Isartorplatz 1, 80331 München (DE).

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

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

---

**(54) Title:** ISOCYANATE-EPOXY-FOAM SYSTEM

**(54) Bezeichnung :** ISOCYANAT-EPOXY-SCHAUMSYSTEM

**(57) Abstract:** The invention relates to a method for producing a hard foam, comprising the following steps: at least one polyisocyanate is reacted with a mixture containing at least one polyepoxide, water and at least one additional hydrogen azide compound, said reaction taking place in the presence of a metal-free Lewis base with at least one nitrogen atom, hard foams obtained according to said type of method, and to the use of the claimed hard foam for producing insulating materials, vacuum insulation panels, cooling devices, components, wind rotor blades or elements boat and vehicle construction.

**(57) Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Hartschaums umfassend die Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit einer Mischung enthaltend mindestens ein Polyepoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstoffazide Verbindung, wobei die Umsetzung in Gegenwart einer metallfreien Lewisbase mit mindestens einem Stickstoffatom erfolgt, Hartschäume erhältlich nach einem derartigen Verfahren, sowie die Verwendung eines erfindungsgemäßen Hartschaums zur Herstellung von Dämmmaterialien, Vakuumisolationspaneelen, Kühlgeräten, Bauelementen, Windrotorblättern oder Elementen für den Boots- und Fahrzeugbau.

## Isocyanat-Epoxy-Schaumsystem

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Hartschaums umfassend die Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit einer Mischung enthaltend mindestens ein Polyepoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstofffazide Verbindung, wobei die Umsetzung in Gegenwart einer metallfreien Lewisbase mit mindestens einem Stickstoffatom erfolgt, Hartschäume erhältlich nach einem derartigen Verfahren, sowie die Verwendung eines  
10 erfindungsgemäßen Hartschaums zur Herstellung von Dämmmaterialien, Vakuumisolationspaneelen, Kühlgeräten, Bauelementen, Windrotorblättern oder Elementen für den Boots- und Fahrzeugbau.
- 15 Schäume aus Isocyanaten mit wasserstofffaziden Verbindungen wie Alkoholen oder Aminen sind lange bekannt und in der Literatur beschrieben. Durch Mischung geeigneter Verbindungen gelangt man zu Schäumen auf der Basis von Polyurethanen, Polyharnstoffen, Polyisocyanuraten oder Mischungen dieser.
- 20 Epoxidschäume sind ebenfalls in der Literatur bekannt, zeigen jedoch den Nachteil, dass keine geringen Dichten im Bereich von kleiner 150 g/l, wie sie für Polyurethan-Schäume üblich sind, erreicht werden und die Verarbeitungszeit im Vergleich zu Polyurethan-Schäumen sehr lang ist, d.h. beispielsweise größer als 1 Stunde bei 10 mm Dicke. Die Schäume zeigen allerdings eine sehr gute Haftung zu Epoxid-Deckschichten, eine hohe Steifigkeit und gute Beständigkeit.
- 25 Eine Reihe von Patenten beschäftigte sich mit der Herstellung, Verarbeitung und Nutzung von Kombinationen aus Isocyanaten und Epoxiden. Der Einsatz dieser Stoffklasse ist für technische Anwendungen schwierig, da einfache Mischungen von Isocyanaten und Epoxiden auch bei erhöhten Temperaturen kaum zur Reaktion zur bringen sind. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich bei höheren Temperaturen, insbesondere bei Temperaturen über 120 °C, nach längerer  
30 Zeit Oxazolidone bilden können. Eine Konkurrenzreaktion ist die Bildung von Polyisocyanuraten (PIR) aus den Isocyanaten.
- 35 So beschreibt US 4,699,931 ein Verfahren zur Herstellung von Oxazolidon modifizierten Poly-isocyanurat Schaumstoffen, bei denen Polyepoxide und Polyisocyanate mit aminischen PIR-Katalysatoren und Treibmitteln zur Reaktion gebracht werden, um entsprechende Schaumstoffe zu erzeugen. Dabei offenbart US 4,699,931, dass die Reaktion äußerst schnell abläuft, beispielsweise mit einer Startzeit von weniger als 20 Sekunden.
- 40 EP 0 130 454 A2 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von kompakten Reaktionsharzen auf Basis von Isocyanaten und Epoxiden. Ferner lehrt EP 0 130 454 A2, dass der Einsatz von Aminkatalysatoren bereits bei niedrigen Temperaturen zu kurzen Topfzeiten führt. Die in EP 0 130 454 A2 offenbarten Harzsysteme besitzen den Nachteil, dass diese bei hohen Temperaturen gehärtet werden müssen.

DE 36 00 764 A1 beschreibt den Einsatz von tertiären oder quaternären Ammoniumsalzen als Katalysatoren, um Systeme mit langer offener Zeit zu erhalten. Nachteilig bei dem in DE 36 00 764 A1 offenbarten Verfahren ist, dass die Härtung bei hohen Temperaturen erfolgt. Ebenso offenbart DE 36 00 764 A1, dass durch tertiäre Amine nur eine offene Zeit von kleiner 20 Minuten erreicht werden kann. Diese Zeiten bzw. Verarbeitungsbedingungen sind für größere Bauteile und großtechnische Anwendungen nicht ausreichend.

5 Ein Schaumstoff basierend auf Epoxiden und Isocyanaten ist der Literatur so nicht zu entnehmen.

10 Ausgehend vom Stand der Technik lag damit eine der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe darin, Verfahren zur Herstellung von Hartschäumen auf Basis von Isocyanaten und Epoxiden bereitzustellen, die für technische Anwendungen geeignet sind, bzw. geeignete Hartschaumsysteme. Dabei sollte die Verarbeitungszeit ausreichend lang sein, und die Hartschäume gleichzeitig eine ausreichende Festigkeit und gute Beständigkeit aufweisen.

15 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Hartschaums umfassend die Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit einer Mischung enthaltend mindestens ein Polyepoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstofffazide Verbindung, wobei die Umsetzung in Gegenwart einer metallfreien Lewisbase mit mindestens einem Stickstoffatom erfolgt.

20 Bei der weiteren wasserstofffaziden Verbindung kann es sich erfindungsgemäß insbesondere um Polyole und Polyamine handeln. Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer 25 weiteren Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines Hartschaums wie zuvor beschrieben, wobei die mindestens eine weitere wasserstofffazide Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyolen und Polyaminen.

30 Überraschenderweise wurde gefunden, dass in einem Hartschaumsystem ein großer Teil der wasserstofffaziden Verbindung, insbesondere der Polyolkomponente, durch ein Epoxid ausgetauscht werden kann und bei geeigneter Katalyse hiermit Hartschäume erhalten werden, die in ihrem Reaktionsverhalten und der Dichte wassergetriebenen Polyurethan- bzw. Harnstoffschäumen entsprechen.

35 Derartige Schäume bieten als eine neue Verbindungsklasse die Möglichkeit, klassische Polyurethan- bzw. Polyharnstoffschäume durch Epoxidverbindungen zu modifizieren und durch ein zusätzliches Netzwerk eine erhöhte Festigkeit in die Schäume einzubringen, was zu einer Verbesserung der Druckfestigkeit, der Temperaturbeständigkeit und der chemischen Resistenz führt. Weiterhin ist eine hohe Verträglichkeit zwischen Epoxidharzen und derartigen Schäumen 40 gegeben.

Weiter betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines Hartschaums wie zuvor beschrieben, wobei das Verfahren mindestens die folgenden Schritte umfasst:

- (i) Mischen des mindestens einen Polyisocyanats, der Mischung enthaltend mindestens ein Polyepoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstofffazide Verbindung und des Katalysatorsystems unter Erhalt einer Mischung (I);
- 5 (ii) Ausbringen der Mischung (I) in eine Form oder an den gewünschten Reaktionsort durch Gießen, Sprühen oder Verteilen;
- (iii) Erwärmen der Mischung (I) auf eine Temperatur im Bereich von 50 bis 100 °C bis zur Aushärtung der Mischung.
- 10 Die Komponenten der Mischung (I) sind erfindungsgemäß niedrigviskos und bei Raumtemperatur flüssig, d.h. die Viskosität ist bei 25 °C kleiner als 10000 mPas.

Die Mischung (I) kann neben dem mindestens einen Polyisocyanat, der Mischung enthaltend mindestens ein Polyepoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstofffazide Verbindung und dem Katalysatorsystem weitere Komponenten enthalten, beispielsweise Lösungsmittel, Reaktivverdünner, Stabilisatoren, Verdickungsmittel, Tixotropiermittel, Additive, Haftvermittler, Füllstoffe und insbesondere Treibmittel.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung demnach ein  
20 Verfahren zur Herstellung eines Hartschaums wie zuvor beschrieben, wobei die Mischung (I) ein Treibmittel enthält.

Die erhaltene Mischung (I) wird gemäß Schritt (ii) ausgebracht. Das Ausbringen kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung auf jede geeignete Art erfolgen, insbesondere durch Gießen, Sprühen oder Verteilen. Geeignete Methoden sind dem Fachmann an sich bekannt.

Gemäß Schritt (iii) erfolgt dann eine Temperaturbehandlung. Eine vollständige Aushärtung erfolgt erfindungsgemäß erst bei einer Erwärmung, vorzugsweise bei einer Erwärmung auf eine Temperatur von kleiner 100 °C, weiter bevorzugt bei einer Erwärmung auf eine Temperatur im  
30 Bereich von 50 bis 100 °C. Erfindungsgemäß ist es möglich, dass die Erwärmung durch die bei der exothermen Reaktion frei werdende Reaktionswärme erfolgt. Erfindungsgemäß ist es jedoch auch möglich, dass durch geeignete Methoden eine Erwärmung erfolgt.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines Hartschaums wie zuvor beschrieben, wobei die Umsetzung bei einer Temperatur von kleiner 100 °C startet.

Das Erwärmen erfolgt erfindungsgemäß bis zum Aushärten der Mischung. Dabei ist unter Aushärtung der Mischung ein Erreichen von mindestens 20 %, bevorzugt 50 % und besonders  
40 bevorzugt 75 % der finalen Härte zu verstehen.

Das Erwärmen kann auf jede dem Fachmann bekannte geeignete Art erfolgen. Vorzugsweise durch elektrisches, Öl oder Wasser Beheizen der Form, Induktionsfelder, Warmluft oder IR-Strahlung auf die Hartschaumoberfläche.

Die Umsetzung des mindestens einen Polyisocyanats und der Mischung enthaltend mindestens ein Polyepoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstofffazide Verbindung erfolgt erfindungsgemäß in Gegenwart einer metallfreien Lewisbase mit mindestens einem Stickstoffatom

- 5 als Katalysator. Dabei wird der Katalysator in einer geeigneten Menge eingesetzt, um die Reaktion zu katalysieren. Der Katalysator wird beispielsweise in einer Menge im Bereich von 0,0001 bis 3 Gew.-% eingesetzt.

Das Katalysatorsystem wird erfindungsgemäß vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 2

- 10 Gew.-% bezogen auf die Summe des eingesetzten Polyisocyanats und der Mischung enthaltend mindestens ein Polyepoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstofffazide Verbindung eingesetzt. Vorzugsweise wird das Katalysatorsystem in einer Menge von 0,005 bis 1,5 Gew.-% bezogen auf die Summe des eingesetzten Polyisocyanats und der Mischung enthaltend mindestens ein Polyepoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstofffazide Verbindung eingesetzt, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf die Summe des eingesetzten Polyisocyanats und der Mischung enthaltend mindestens ein Polyepoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstofffazide Verbindung.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform ein Ver-

- 20 fahren zur Herstellung eines Hartschaums wie zuvor beschrieben, wobei der Katalysator in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Summe des eingesetzten Polyisocyanats und der Mischung enthaltend mindestens ein Polyepoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstofffazide Verbindung eingesetzt wird.

- 25 Erfindungsgemäß wird eine metallfreie Lewisbase mit mindestens einem Stickstoffatom als Katalysator eingesetzt. Dabei wird erfindungsgemäß der Katalysator an sich nicht zur Reaktion gebracht. Geeignete metallfreie Lewisbasen mit mindestens einem Stickstoffatom sind dem Fachmann an sich bekannt. Beispielsweise kann es sich bei der metallfreien Lewisbase um ein tertiäres Amin handeln. Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren 30 Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines Hartschaums wie zuvor beschrieben, wobei der Katalysator ein tertiäres Amin ist.

In dem erfindungsgemäß Verfahren wird bevorzugt ein Katalysatorsystem auf der Basis min-

- 35 destens einer metallfreien Lewisbase mit mindestens einem Stickstoffatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,8-Diazabicyclo-5,4,0-undecen-7-en, N-Methyl-N'-(dimethylamino-methyl)-Piperazin, Pentamethyl-Diethylentriamin, Methylimidazol und deren Mischungen und Derivaten davon eingesetzt, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,8-Diazabicyclo-5,4,0-undecen-7-en und Derivaten davon.

- 40 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines Hartschaums wie zuvor beschrieben, wobei der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,8-Diazabicyclo-5,4,0-undecen-7-en, N-Methyl-N'-(dimethylaminomethyl)-Piperazin, Pentamethyl-Diethylentriamin, Methylimidazol und deren Mischungen und Derivaten davon. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weite-

ren Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines Hartschaums wie zuvor beschrieben, wobei der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,8-Diazabicyclo-5,4,0-undecen-7-en und Derivaten davon.

- 5 Bei dem Katalysatorsystem handelt es sich vorzugsweise um ein metallfreies Katalysator-  
system, d.h. es wird kein weiterer metallhaltiger Katalysator eingesetzt. Demgemäß betrifft die  
vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung  
eines Hartschaums wie zuvor beschrieben, wobei das Katalysatorsystem ein metallfreies Kata-  
lysatorsystem ist.

- 10 Besonders vorteilhaft ist die metallfreie Lewisbase im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein  
Derivat von 1,8-Diazabicyclo-5,4,0-undecen-7-en, besonders bevorzugt ein blockiertes 1,8-  
Diazabicyclo-5,4,0-undecen-7-en, weiter bevorzugt ein Phenol blockiertes 1,8-Diazabicyclo-  
5,4,0-undecen-7-en. Beispielsweise ist die metallfreie Lewisbase ein Derivat von 1,8-  
15 Diazabicyclo-5,4,0-undecen-7-en oder eine Mischung von 1,8-Diazabicyclo-5,4,0-undecen-7-en  
mit aziden Komponenten, wie z.B. Phenol oder Säuren. Solche Produkte werden unter ver-  
schiedenen Handelsnamen wie z.B. Polycat SA 1/10, Toyocat DB 30, Toyocat DB 41, Toyocat  
DB 42 oder Toyocat DB 60 vertrieben. Besonders bevorzugt wird 1,8-Diazabicyclo-5,4,0-  
undecen-7-en oder ein Phenol blockiertes 1,8-Diazabicyclo-5,4,0-undecen-7-en verwendet.  
20
- In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann es vorteilhaft sein, neben dem erfin-  
dungsgemäß bevorzugt eingesetzten 1,8-Diazacyclo-5,4,0-undecen-7-en als Katalysator noch  
weitere tertiäre Amine zuzusetzen. Dabei liegt vorzugsweise 1,8-Diazacyclo-5,4,0-undecen-7-  
en im Überschuss vor. Bevorzugte Verhältnisse von 1,8-Diazacyclo-5,4,0-undecen-7-en zu  
25 anderen tertiären Aminen liegen im Verhältnis von 1:5 bis 5:1, bevorzugt 2:5 bis 5:2.

- In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Mischung enthaltend mindestens ein Poly-  
epoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstofffazide Verbindung eingesetzt. Dabei  
kann das Mischungsverhältnis des mindestens einen Polyepoxids und der mindestens einen  
30 weiteren wasserstofffaziden Verbindung in weiten Bereichen variieren, solange gewährleistet ist,  
dass bei der Umsetzung der Mischung mit dem mindestens einen Polyisocyanat ein Schaum  
gebildet wird. Dabei wird das das Polyepoxid erfindungsgemäß beispielsweise in einer Menge  
im Bereich von 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Summe des eingesetzten Polyepoxids und der  
mindestens einen weiteren wasserstofffaziden Verbindung, eingesetzt, bevorzugt in einer  
35 Menge im Bereich von 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Summe des eingesetzten Poly-  
epoxids und der mindestens einen weiteren wasserstofffaziden Verbindung, weiter bevorzugt im  
Bereich von 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Summe des eingesetzten Polyepoxids und der  
mindestens einen weiteren wasserstofffaziden Verbindung.  
40 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform ein Ver-  
fahren zur Herstellung eines Hartschaums wie zuvor beschrieben, wobei das Polyepoxid in  
einer Menge im Bereich von 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Summe des eingesetzten Poly-  
epoxids und der mindestens einen weiteren wasserstofffaziden Verbindung, eingesetzt wird.

Erfindungsgemäß wird eine Mischung enthaltend mindestens ein Polyepoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstofffazide Verbindung eingesetzt. Dabei enthält diese Mischung erfindungsgemäß üblicherweise bis zu 5 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Summe des eingesetzten Polyepoxids, des Wassers und der mindestens einen weiteren wasserstofffaziden Ver-

- 5 bindung, bevorzugt in einer Menge im Bereich von 0,2 bis 4,0 Gew.-%, bezogen auf die Summe des eingesetzten Polyepoxids, des Wassers und der mindestens einen weiteren wasserstofffaziden Verbindung, weiter bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Summe des eingesetzten Polyepoxids, des Wassers und der mindestens einen weiteren wasserstofffaziden Verbindung.

10

Vorzugsweise ist die mindestens eine weitere wasserstofffazide Verbindung im Rahmen der vorliegenden Erfindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolen und Polyaminen. Grundsätzlich sind dem Fachmann geeignete Polyole und Polyamine bekannt. Geeignete Polyole sind beispielsweise beschrieben im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl

- 15 Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.1. Besonders bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung die wasserstofffazide Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyetherpolyolen, Polyesterpolyolen, Polycarbonatpolyolen und Polyaminen.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines Hartschaums wie zuvor beschrieben, wobei die mindestens eine weitere wasserstofffazide Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyetherpolyolen, Polyesterpolyolen, Polycarbonatpolyolen oder Polyaminen.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzten Polyepoxide können beliebige Verbindungen sein. Dabei enthalten die Polyepoxide mindestens eine Epoxidgruppe, bevorzugt allerdings zwei oder mehr Epoxidgruppen. Geeignete Polyepoxide sind dem Fachmann aus der Literatur wie z.B. Handbook of Epoxy Resins (H. Lee, K. Neville, McGraw-Hill Book Company) bekannt. Als Beispiele für monofunktionelle Epoxide seien z.B. Isopropylglycidether, tert.-Butylglycidether oder Ethylhexylglycidether genannt. Als besonders geeignet haben sich für das erfindungsgemäße Verfahren Epoxide auf Basis von Epichlorhydrin und Bisphenol-A , Bisphenol-F, Bisphenol-K, Bisphenol S, Biphenol, Hydrochinone, Resorcinol, Tetrabrombisphenol A, Phenol-Formaldehyd Novolac Harze, Polyglycidether, Diglycidylester von z.B. Phthalsäuren oder Terephthalsäuren und Derivate davon und aliphatische Di- oder Tri-Epoxide und Mischungen daraus erwiesen. Solche Produkte werden von verschiedenen Herstellern unter den Handelsnamen Araldite®, D.E.R.®, Epilox® oder Baxxores® vertrieben. Besonders bevorzugt sind Bisphenol-A Epoxide und Derivate davon, insbesondere Glycidylether wie beispielsweise Diglycidylether-Bisphenol-A, und Mischungen mit den oben genannten aliphatischen Di- oder Triepoxiden.

- 40 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines Hartschaums wie zuvor beschrieben, wobei das mindestens eine Polyepoxid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Bisphenol-A-Epoxiden, Bisphenol-F-Epoxiden, Derivaten davon, aliphatischen Di- oder Tri-Epoxiden und Mischungen aus zwei oder mehr davon.

Erfnungsgemäß können auch Mischungen verschiedener Polyepoxide eingesetzt werden.

Erfnungsgemäß kann das Polyepoxid in reiner Form oder in Form einer Zusammensetzung

- 5 enthaltend das Polyepoxid und mindestens ein Verdünner eingesetzt werden. Geeignete dem Fachmann bekannte Verdünner sind z.B. inreaktive Lösungsmittel wie Ethylacetat, Methylethylketon, Kohlenwasserstoffe, Reaktivverdünner wie lineare, niederviskose Di- oder Triepoxide, Weichmacher wie Phthalate oder Zitronensäureester. Ferner sollen als Verdünner im Rahmen dieser Erfnung auch niederviskose Reaktivverdünner wie z.B. monoglycidether oder Diglycidether auf Basis von kurzkettigen Di- oder Triolen, wie z.B. 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, 1,4 Cyclohexandimethanol oder Polyoxypropylenglycol verstanden werden.

Als Polyisocyanate können aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Diisocyanate eingesetzt werden. Im einzelnen seien beispielhaft die folgenden aromatische

- 15 Isocyanate genannt: 2,4-Toluylendiisocyanat, Gemische aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI), Gemische aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, urethanmodifizierte flüssige 4,4'- und/oder 2,4-Diphenylmethan-diisocyanate, 4,4'-Diisocyanato-diphenylethan, die Mischungen aus monomeren Methandiphenyldiisocyanaten und höherkernigen Homologen des Methandiphenyldiisocyanats 20 (Polymer-MDI), (1,2) und 1,5-Naphthylen-diisocyanat.

Als aliphatische Diisocyanate werden übliche aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate eingesetzt, beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethylen-

- 25 diisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethyl-butylendiisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HxDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder -2,6-cyclohexan-diisocyanat, 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat.

- 30 Polyisocyanatprepolymere sind erhältlich, indem vorstehend beschriebene Polyisocyanate im Überschuss, beispielsweise bei Temperaturen von 30 bis 100 °C, bevorzugt bei etwa 80 °C, mit Polyolen zum Prepolymer umgesetzt werden. Vorzugsweise wird zur Herstellung der erfungsgemäß eisetzbaren Prepolymere Polyisocyanate und handelsüblichen Polyolen auf Basis von Polyestertern, beispielsweise ausgehend von Adipinsäure, oder Polyethern, beispielsweise 35 ausgehend von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, verwendet.

Polyole sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.1. Vorzugsweise werden dabei als Polyole die zuvor beschriebenen polymeren Verbindungen mit gegenüber Isocyanate

- 40 reaktiven Wasserstoffatomen eingesetzt. Besonders bevorzugt werden als Polyole Polyetherole eingesetzt.

Gegebenenfalls werden den genannten Polyolen bei der Herstellung der Isocyanatprepolymere übliche Kettenverlängerer oder Vernetzungsmittel zugegeben. Solche Substanzen sind dem

Fachmann an sich bekannt. Besonders bevorzugt wird als Kettenverlängerer 1,4-Butandiol, Dipropylenglycol und/oder Tripropylenglycol eingesetzt. Vorzugsweise wird dabei das Verhältnis von organischen Polyisocyanaten zu Polyolen und Kettenverlängerern so gewählt, dass das Isocyanatprepolymer einen NCO-Gehalt von 2 bis 30 %, bevorzugt von 6 bis 28 %, besonders 5 bevorzugt von 10 bis 24 % aufweist.

Besonders bevorzugte Polyisocyanate sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus MDI, Polymer-MDI und TDI, sowie deren Derivate oder Prepolymere dieser Polyisocyanate.

10 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines Hartschaums wie zuvor beschrieben, wobei das mindestens eine Polyisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aromatischen, araliphatischen und aliphatischen Polyisocyanaten. Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Hartschaums wie zuvor beschrieben, wobei das 15 mindestens eine Polyisocyanat ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 6 bis 30 % ist.

Erfindungsgemäß kann das Polyisocyanat in reiner Form oder in Form einer Zusammensetzung z.B. einem Isocyanatprepolymer verwendet werden. In einer weiteren Ausführungsform kann eine Mischung enthaltend Polyisocyanat und mindestens ein Lösungsmittel oder Ver- 20 dünnungsmittel eingesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel sind dem Fachmann bekannt.

Das Verhältnis bei der Umsetzung von Polyisocyanaten und der Mischung enthaltende mindestens ein Polyepoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstofffazide Verbindung sollte vorzugsweise bei einem Äquivalentverhältnis von Polyisocyanat zur Mischung enthaltend 25 Polyepoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstofffazide Verbindung im Bereich von beispielsweise 0,25:1 bis 5000:1, besonders bevorzugt 0,35:1 bis 500:1, ganz besonders bevorzugt 0,5:1 bis 100:1 und insbesondere 0,75:1 bis 50:1, weiter bevorzugt im Bereich von 0,8:1 bis 5:1 liegen.

30 Erfindungsgemäß können übliche Hilfsstoffe hinzugefügt werden. Genannt seien beispielsweise Treibmittel, oberflächenaktive Substanzen, Füllstoffe, weitere Flammenschutzmittel, Keimbildungsmittel, Oxidationsstabilisatoren, Gleit- und Entformungshilfen, Farbstoffe und Pigmente, gegebenenfalls Stabilisatoren, z.B. gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, anorganische und/oder organische Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Weichmacher. Geeignete Hilfs- 35 und Zusatzstoffe können beispielsweise dem Kunststoffhandbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl Hanser Verlag, München 1966 (S. 103-113) entnommen werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine feuchte Lagerung des ausgehärteten Hart- 40 schaums zu einer weiteren Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führt. Dieser Effekt kann bereits bei relativ kurzen Lagerungen in einer Wasserdampfatmosphäre erreicht werden. Auch bei Lagerungen in Wasser (Meerwasser, Leitungswasser, entsalzenes Wasser) bei erhöhten Temperaturen (>50 °C) kann dieser Effekt beobachtet werden.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines Hartschaums wie zuvor beschrieben, wobei das bei der Umsetzung erhaltene ausreagierte Hartschaum nach der Umsetzung feucht gelagert wird.

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung einer metallfreien Lewisbase mit mindestens einem Stickstoffatom als Katalysator für die Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit einer Mischung enthaltend mindestens ein Polyepoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstoffazide Verbindung. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von 1,8-Diazabicyclo-5,4,0-undecen-7-en und Derivaten davon als Katalysator für die
- 10 Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit mindestens einem Polyepoxid, weiter bevorzugt die Verwendung von 1,8-Diazabicyclo-5,4,0-undecen-7-en und Derivaten davon als Katalysator für die Umsetzung von Bisphenol-A Epoxide und Derivate davon mit mindestens einem Polyisocyanat.
- 15 Weiter betrifft die vorliegende Erfindung auch Hartschäume erhältlich oder erhalten nach einem erfindungsgemäßen Verfahren sowie Formkörper erhältlich aus derartigen Hartschäumen.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch einen Hartschaum, erhältlich oder erhalten durch ein Verfahren umfassend die Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit einer Mischung enthaltend mindestens ein Polyepoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstoffazide Verbindung, wobei die Umsetzung in Gegenwart einer metallfreien Lewisbase mit mindestens einem Stickstoffatom erfolgt.

- 25 Geeignete wasserstoffazide Verbindungen, Polyepoxide, Polyisocyanate und Katalysatorsystem sind zuvor beschrieben.

So betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform einen Hartschaum wie zuvor beschrieben, wobei das Polyepoxid in einer Menge im Bereich von 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Summe des eingesetzten Polyepoxids und der mindestens einen weiteren wasserstoffaziden Verbindung, eingesetzt wird.

- 30
- 35 Gemäß einer weiteren Ausführungsform werden als Polyisocyanate Prepolymere eingesetzt. Durch die Variation des Isocyanatanteils im Prepolymeren können zusätzliche Eigenschaften wie z.B. Härte eingestellt werden, falls keine weiteren Zusatzstoffe wie z.B. Weichmacher verwendet werden.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform einen Hartschaum wie zuvor beschrieben, wobei das mindestens eine Polyepoxid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Bisphenol-A-Epoxiden, Bisphenol-F-Epoxiden, Derivaten davon, aliphatischen Di- oder Tri-Epoxiden und Mischungen aus zwei oder mehr davon.

- 40 Weiter betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform einen Hartschaum wie zuvor beschrieben, wobei das mindestens eine Polyisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aromatischen, araliphatischen und aliphatischen Polyisocyanaten.

Bezüglich morphologischer Eigenschaften wie Geschlossenheit und Wärmeleitfähigkeit wurde kein Unterschied und keine Verschlechterung gegenüber Vergleichsschäumen ohne Epoxid gefunden; manche mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Schäume sind

- 5 gegenüber vergleichbaren Schäumen ohne Zusatz von Epoxiden ähnlich, andere erfahren eine deutlich Verbesserung, wie beispielsweise Druckfestigkeit und 3-Punktbiegefestigkeit, sowie Zugfestigkeit.

Die erfindungsgemäßen Hartschäume weisen eine gute Temperaturbeständigkeit, gute

- 10 Resistenz gegenüber Umwelteinflüssen und Chemikalien und eine gute Haftung bzw. Verträglichkeit mit Epoxidharzen auf.

Als Einsatzgebiet für die erfindungsgemäßen Schäume kommen neben den üblichen Polyurethanhartschaum-, Halbhartschaum- und Duromerschaum-Anwendungen wie Dämmung,

- 15 Fernwärme, Sandwichelementen, Bauanwendungen, Trittschalldämmung, Kühlgeräten, LKW-Aufbauten und Konstruktionswerkstoffen, besonders ein Einsatz in Windrotorblättern, im Boots- und Fahrzeugbau, sowie eine Anwendung als Konstruktionswerkstoff, insbesondere in Verbindung mit der Verwendung von Epoxy- oder Polyesterharzen in Frage.

- 20 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines Hartschaums erhältlich oder erhalten nach einem erfindungsgemäßen Verfahren oder eines erfindungsgemäßen Hartschaums zur Herstellung von Dämmmaterialien, Vakuumisolationspaneelen, Kühlgeräten, Bauelementen, Windrotorblättern oder Elementen für den Boots- und Fahrzeugbau.

- 25 Weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind den Ansprüchen und den Beispielen zu entnehmen. Es versteht sich, dass die vorstehend genannten und die nachstehend erläuterten Merkmale des erfindungsgemäßen Gegenstandes/Verfahren/Verwendungen nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen verwendbar sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen. So ist z. B. auch die Kombination  
30 von einem bevorzugten Merkmal mit einem besonders bevorzugten Merkmal, oder eines nicht weiter charakterisierten Merkmals mit einem besonders bevorzugten Merkmal etc. implizit umfasst auch wenn diese Kombination nicht ausdrücklich erwähnt wird.

- 35 Im Folgenden sind beispielhafte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung aufgeführt, wobei diese die vorliegende Erfindung nicht einschränken. Insbesondere umfasst die vorliegende Erfindung auch solche Ausführungsformen, die sich aus den im Folgenden angegebenen Rückbezügen und damit Kombinationen ergeben.

- 40 1. Verfahren zur Herstellung eines Hartschaums umfassend die Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit einer Mischung enthaltend mindestens ein Polyepoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstoffazide Verbindung, wobei die Umsetzung in Gegenwart einer metallfreien Lewisbase mit mindestens einem Stickstoffatom erfolgt.

2. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, wobei die mindestens eine weitere wasserstoffazide Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyolen und Polyaminen.
- 5 3. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 oder 2, wobei das Polyepoxid in einer Menge im Bereich von 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Summe des eingesetzten Polyepoxids und der mindestens einen weiteren wasserstoffaziden Verbindung, eingesetzt wird.
- 10 4. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 3, wobei der Katalysator ein tertiäres Amin ist.
5. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4, wobei der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,8-Diazabicyclo-5,4,0-undecen-7-en, N-Methyl-N'-(dimethylaminomethyl)-Piperazin, Pentamethyl-Diethylentriamin, Methylimidazol und deren Mischungen und Derivaten davon.
- 20 6. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 5, wobei der Katalysator in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Summe des eingesetzten Polyisocyanats und der Mischung enthaltend mindestens ein Polyepoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstoffazide Verbindung eingesetzt wird.
- 25 7. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 6, wobei die Reaktion des mindestens einen Polyisocyanats mit einer Mischung enthaltend mindestens ein Polyepoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstoffazide Verbindung bei einer Temperatur < 100 °C gestartet wird.
- 30 8. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 7, wobei die mindestens eine weitere wasserstoffazide Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyetherpolyolen, Polyesterpolyolen, Polycarbonatpolyolen oder Polyaminen.
- 35 9. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 8, wobei das mindestens eine Polyepoxid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Bisphenol-A-Epoxiden, Bisphenol-F-Epoxiden, Derivaten davon, aliphatischen Di- oder Tri-Epoxiden und Mischungen aus zwei oder mehr davon.
- 40 10. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 9, wobei das mindestens eine Polyisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aromatischen, araliphatischen und aliphatischen Polyisocyanaten.
11. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 9, wobei das mindestens eine Polyisocyanat ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 6 bis 30 % ist.

12. Hartschaum, erhältlich oder erhalten durch ein Verfahren umfassend die Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit einer Mischung enthaltend mindestens ein Polyepoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstofffazide Verbindung, wobei die Umsetzung in Gegenwart einer metallfreien Lewisbase mit mindestens einem Stickstoffatom erfolgt.  
5
13. Hartschaum gemäß Ausführungsform 12, wobei das Polyepoxid in einer Menge im Bereich von 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Summe des eingesetzten Polyepoxids und der mindestens einen weiteren wasserstofffaziden Verbindung, eingesetzt wird.
- 10 14. Hartschaum gemäß Ausführungsform 12 oder 13, wobei das mindestens eine Polyepoxid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Bisphenol-A-Epoxiden, Bisphenol-F-Epoxiden, Derivaten davon, aliphatischen Di- oder Tri-Epoxiden und Mischungen aus zwei oder mehr davon.
- 15 16. Hartschaum gemäß einer der Ausführungsformen 12 bis 14, wobei das mindestens eine Polyisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aromatischen, araliphatischen und aliphatischen Polyisocyanaten.  
20 17. Verwendung eines Hartschaums erhältlich oder erhalten nach einem Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 11 oder eines Hartschaums gemäß einer der Ausführungsformen 12 bis 15 zur Herstellung von Dämmmaterialien, Vakuumisolationspaneelen, Kühlgeräten, Bauelementen, Windrotorblättern oder Elementen für den Boots- und Fahrzeugbau.
- 25 18. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4, wobei der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,8-Diazabicyclo-5,4,0-undecen-7-en und Derivaten davon.

30

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung, sind aber in keiner Weise einschränkend hinsichtlich des Gegenstands der vorliegenden Erfindung.

35

## BEISPIELE

Folgende Einsatzstoffe wurden eingesetzt:

- 40 Polyol 1 Glycerin gestartetes Polypropylenglykol mit einem mittlerem Molekulargewicht (MW) von 420 g/mol und einer Funktionalität von ca. 2,99
- Polyol 2 Saccharose / Glycerin gestartetes Polypropylenglykol mit einem mittlerem Molekulargewicht (MW) von 500 g/mol und einer Funktionalität von ca. 4,34

- Polyol 3 TMP gestartetes Polypropylenglykol mit einem mittlerem Molekulargewicht (MW) von 1040 g/mol und einer Funktionalität von ca. 2,96
- 5    Polyol 4 Propylenglykol gestartetes Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht (MW) von 1070 g/mol und einer Funktionalität von ca. 1,99
- Stabi 1 Polyether-Polydimethylsiloxan
- 10    Stabi 2 Silikon-Glycol-Copolymer
- Epoxid    Epoxidmischung auf Basis von Bisphenol-A-Epoxiden und Reaktivverdünnern
- 15    Kat 1 N,N-Dimethylcyclohexylamin
- Kat 2 1-Methylimidazol
- Kat 3 N-Methyl-N-(Dimethylaminomethyl)-Piperazin
- 20    Kat 4 Pentamethyldiethylentriamin
- Kat 5 1,8-Diazabicyclo-5,4,0-undecen-7
- 25    Isocyanat Polymer-MDI mit einen NCO-Gehalt 31,5 %

1. Herstellbeispiel

30    Die Rezepturbestandteile wurden gemäß Anteile in Tabelle 1 mit Ausnahme des Isocyanats zusammen eingewogen und homogenisiert. 238,1 g dieser A-Komponente wurden mit einem Laborstandmixer 10s lang intensiv mit 301,9 g Isocyanat verrührt. Anschließend wurde dieser Ansatz in eine 11 l-Metallform gegossen und diese mit einem Deckel verschlossen. Nach einer Aushärtezeit von größer 5min kann der Schaumwürfel mit einer Kantenlänge von 22,2 x 22,2 x 22,2 cm entnommen werden.

35    Eine Ausnahme stellt Beispiel 4 dar. Dieser Würfel wurde 13 min nach dem Einfüllen in die Form in einem 90 °C Heizschränk gestellt und zur Nachaushärtung 16h in diesem gelassen.

40    Vergleichsbeispiele sind als „Vgl“ gekennzeichnet.

Tabelle 1: Zusammensetzung

<b>Stoff</b>	<b>Vgl 1</b>	<b>Bsp 1</b>	<b>Bsp 2</b>	<b>Bsp 3</b>	<b>Bsp 4</b>	<b>Bsp 5</b>
Polyol 1	7,48	6,95	6,10	5,16	5,16	4,65
Polyol 2	22,86	21,27	18,67	15,77	15,77	14,23
Polyol 3	2,20	2,05	1,80	1,52	1,52	1,37
Polyol 4	6,64	6,18	5,43	4,58	4,58	4,14
Leitungswasser	1,45	1,35	1,19	1,00	1,00	0,90
Stabi 1	0,46	0,42	0,37	0,32	0,32	0,28
Stabi 2	0,17	0,15	0,14	0,11	0,11	0,10
Epoxid	0,00	3,86	10,17	17,19	17,19	15,51
Kat 1	0,19	0,17	0,15	0,13	0,13	0,12
Kat 2	0,08	0,08	0,07	0,06	0,06	0,05
Kat 3	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
Kat 4	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
Kat 5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Isocyanat	58,47	57,49	55,90	54,12	54,12	58,60

Fortsetzung Tabelle 1:

<b>Stoff</b>	<b>Bsp 6</b>	<b>Bsp 7</b>	<b>Bsp 8</b>	<b>Bsp 9</b>	<b>Bsp 10</b>	<b>Vgl 2</b>
Polyol 1	6,06	6,10	5,54	5,53	6,09	6,09
Polyol 2	18,52	18,66	16,94	16,92	18,61	18,62
Polyol 3	1,78	1,80	1,63	1,63	1,79	1,79
Polyol 4	5,38	5,42	4,92	4,92	5,41	5,41
Leitungswasser	1,18	1,19	1,08	1,08	1,18	1,18
Stabi 1	0,37	0,37	0,34	0,34	0,37	0,37
Stabi 2	0,13	0,14	0,12	0,12	0,14	0,14
Epoxid	10,09	10,17	13,23	13,21	10,14	10,14
Kat 1	0,15	0,15	0,00	0,20	0,15	0,00
Kat 2	0,07	0,07	0,10	0,00	0,07	0,00
Kat 3	0,02	0,00	0,08	0,09	0,08	0,00
Kat 4	0,01	0,00	0,04	0,04	0,04	0,00
Kat 5	0,36	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
Isocyanat	55,89	55,91	55,99	55,93	55,93	55,75

5

## 2. Eigenschaften der Schäume

An allen hergestellten Hartschaumwürfeln wurden die physikalischen Eigenschaften geprüft, wie sie in Tabelle 2 aufgeführt sind.

10

Tabelle 2: Eigenschaften

	<b>Vgl 1</b>	<b>Bsp 1</b>	<b>Bsp 2</b>	<b>Bsp 3</b>	<b>Bsp 4</b>	<b>Bsp 5</b>
Druckfestigkeit	0,26	0,264	0,28	0,306	0,31	0,345
Stauchung	5,3	5,4	4,9	4,6	5,4	5
Druck E-Modul	7,95	7,98	9,27	10,27	9,44	10,39
Raumgewicht Kern	37,8	39,2	44,3	50,1	45,8	55,2
Geschlossenzzelligkeit	87	87	86	85	85	86
Zugfestigkeit	0,33	0,31	0,34	0,32	0,35	0,38
Bruchstelle	S,S,S	S,S,S	S,S,S	S,S,S	S,S,S	S,S,S
Zug E-Modul	17,1	15,5	16	14,8	17,3	18,6
Punkt-Biegefestigkeit	0,27	0,26	0,27	0,32	0,32	0,35
Durchbiegung	13,5	14,8	12,5	11,2	12,3	11,3
Flammenhöhe B2	> 25,0	> 25,0	> 25,0	> 25,0	> 25,0	> 25,0
Wärmeleitfähigkeit	25,5	25	26	25,9	26,6	26,1

Fortsetzung Tabelle 2:

	<b>Bsp 6</b>	<b>Bsp 7</b>	<b>Bsp 8</b>	<b>Bsp 9</b>	<b>Bsp 10</b>	<b>Vgl 2</b>
Druckfestigkeit	0,307	0,29	0,293	0,345	0,305	Keine
Stauchung						Durchhärtung
	4,8	4,6	4,5	4,3	5,5	
Druck E-Modul	10,48	10,19	10,57	12,24	10,83	-
Raumgewicht Kern	47,3	46,9	48,5	49,3	46,9	-
Geschlossenzzelligkeit	88	89	87	90	89	-
Zugfestigkeit	0,34	0,31	0,24	0,35	0,34	-
Bruchstelle	S,S,S	S,S,S	S,S,S	S,S,S	S,S,S	-
Zug E-Modul	13,3	12,5	9	16	13,3	-
Punkt-Biegefestigkeit	0,42	0,43	0,43	0,42	0,37	-
Durchbiegung	14,1	12,9	10,4	9,6	14,4	-
Flammenhöhe B2	> 18,0	> 18,0	< 18,0	> 18,0	> 18,0	-
Wärmeleitfähigkeit	23,6	23,6	23,9	24	23,2	-

5

Die erfindungsgemäßen Schäume zeigen Vorteile in der Druckfestigkeit, dem Druck E-Modul und der Punktbiegefertigkeit.

## 10 3. Prüfvorschriften

Die Eigenschaften der Proben wurden gemäß den folgenden Prüfvorschriften bestimmt:

Druckfestigkeit in N/mm<sup>2</sup> gemäß DIN 53421 / DIN EN ISO 604

15

Stauchung in % gemäß DIN 53421 / DIN EN ISO 604

Druck E-Modul in N/mm<sup>2</sup> gemäß DIN 53421 / DIN EN ISO 604

Raumgewicht Kern in kg/m<sup>3</sup>

5

Geschlossenzzelligkeit in % gemäß DIN ISO 4590

Zugfestigkeit in N/mm<sup>2</sup> gemäß DIN 53292 / DIN EN ISO 527-1

10

Bruchstelle gemäß DIN 53292 / DIN EN ISO 527-1

Zug E-Modul in N/mm<sup>2</sup> gemäß DIN 53292 / DIN EN ISO 527-1

3-Punktbiegefesteitigkeit in N/mm<sup>2</sup> gemäß DIN 53423

15

Durchbiegung in mm gemäß DIN 53423

Flammhöhe in cm gemäß DIN 4102 B2

20

Wärmeleitfähigkeit in mW/mK gemäß Hesto A50

**Patentansprüche**

- 5 1. Verfahren zur Herstellung eines Hartschaums umfassend die Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit einer Mischung enthaltend mindestens ein Polyepoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstofffazide Verbindung, wobei die Umsetzung in Gegenwart einer metallfreien Lewisbase mit mindestens einem Stickstoffatom erfolgt.
- 10 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die mindestens eine weitere wasserstofffazide Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyolen und Polyaminen.
- 15 3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das Polyepoxid in einer Menge im Bereich von 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Summe des eingesetzten Polyepoxids und der mindestens einen weiteren wasserstofffaziden Verbindung, eingesetzt wird.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Katalysator ein tertiäres Amin ist.
- 20 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,8-Diazabicyclo-5,4,0-undecen-7-en, N-Methyl-N'-(dimethylaminomethyl)-Piperazin, Pentamethyl-Diethylentriamin, Methylimidazol und deren Mischungen und Derivaten davon.
- 25 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Katalysator in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Summe des eingesetzten Polyisocyanats und der Mischung enthaltend mindestens ein Polyepoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstofffazide Verbindung eingesetzt wird.
- 30 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Reaktion des mindestens einen Polyisocyanats mit einer Mischung enthaltend mindestens ein Polyepoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstofffazide Verbindung bei einer Temperatur < 100 °C gestartet wird.
- 35 8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die mindestens eine weitere wasserstofffazide Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyetherpolyolen, Polyesterpolyolen, Polycarbonatpolyolen oder Polyaminen.
- 40 9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das mindestens eine Polyepoxid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Bisphenol-A-Epoxiden, Bisphenol-F-Epoxiden, Derivaten davon, aliphatischen Di- oder Tri-Epoxiden und Mischungen aus zwei oder mehr davon.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das mindestens eine Polyisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aromatischen, araliphatischen und aliphatischen Polyisocyanaten.

5 11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das mindestens eine Polyisocyanat ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 6 bis 30 % ist.

10 12. Hartschaum, erhältlich oder erhalten durch ein Verfahren umfassend die Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit einer Mischung enthaltend mindestens ein Polyepoxid, Wasser und mindestens eine weitere wasserstofffazide Verbindung, wobei die Umsetzung in Gegenwart einer metallfreien Lewisbase mit mindestens einem Stickstoffatom erfolgt.

15 13. Hartschaum gemäß Anspruch 12, wobei das Polyepoxid in einer Menge im Bereich von 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Summe des eingesetzten Polyepoxids und der mindestens einen weiteren wasserstofffaziden Verbindung, eingesetzt wird.

20 14. Hartschaum gemäß Anspruch 12 oder 13, wobei das mindestens eine Polyepoxid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Bisphenol-A-Epoxiden, Bisphenol-F-Epoxiden, Derivaten davon, aliphatischen Di- oder Tri-Epoxiden und Mischungen aus zwei oder mehr davon.

25 15. Hartschaum gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, wobei das mindestens eine Polyisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aromatischen, araliphatischen und aliphatischen Polyisocyanaten.

16. Verwendung eines Hartschaums erhältlich oder erhalten nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 oder eines Hartschaums gemäß einem der Ansprüche 12 bis 15 zur Herstellung von Dämmmaterialien, Vakuumisolationspaneelen, Kühlgeräten, Bauelementen, Windrotorblättern oder Elementen für den Boots- und Fahrzeugbau.

30

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/066044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
INV. C08G18/00	C08G18/76	C08G18/48	C08G18/18	C08G18/20
ADD. C08G101/00				

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.
X	FR 1 441 565 A (GEN TIRE & RUBBER CO) 10 June 1966 (1966-06-10)	1-4,6-16
Y	page 1, left-hand column, line 1 - page 4, left-hand column, line 4 page 4, right-hand column page 7, lines 10-32 pages 9-10; examples 7-9	5
X	----- US 5 530 035 A (FERRERO-HEREDIA MONICA A [US] ET AL) 25 June 1996 (1996-06-25) column 2, line 30 - column 3, line 65 examples 1,3	1-16
Y	----- DE 26 01 927 A1 (HITACHI LTD) 22 July 1976 (1976-07-22) pages 3-11 example 5	5
	-----	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
1 October 2014	14/10/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3046	Authorized officer  Neugebauer, Ute

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2014/066044

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
FR 1441565	A	10-06-1966	NONE		
US 5530035	A	25-06-1996	CN	1126134 A	10-07-1996
			DE	69514959 D1	16-03-2000
			DE	69514959 T2	05-10-2000
			EP	0687704 A2	20-12-1995
			JP	H0881574 A	26-03-1996
			US	5530035 A	25-06-1996
DE 2601927	A1	22-07-1976	DE	2601927 A1	22-07-1976
			JP	S5183697 A	22-07-1976
			NL	7600564 A	22-07-1976

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/066044

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV.	C08G18/00	C08G18/76	C08G18/48	C08G18/18	C08G18/20
ADD.	C08G101/00				

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte 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.
X	FR 1 441 565 A (GEN TIRE & RUBBER CO) 10. Juni 1966 (1966-06-10)	1-4,6-16
Y	Seite 1, linke Spalte, Zeile 1 - Seite 4, linke Spalte, Zeile 4 Seite 4, rechte Spalte Seite 7, Zeilen 10-32 Seiten 9-10; Beispiele 7-9 -----	5
X	US 5 530 035 A (FERRERO-HEREDIA MONICA A [US] ET AL) 25. Juni 1996 (1996-06-25) Spalte 2, Zeile 30 - Spalte 3, Zeile 65 Beispiele 1,3 -----	1-16
Y	DE 26 01 927 A1 (HITACHI LTD) 22. Juli 1976 (1976-07-22) Seiten 3-11 Beispiel 5 -----	5

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

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

1. Oktober 2014

14/10/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, Ute

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/066044

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 1441565	A 10-06-1966	KEINE	
US 5530035	A 25-06-1996	CN 1126134 A 10-07-1996 DE 69514959 D1 16-03-2000 DE 69514959 T2 05-10-2000 EP 0687704 A2 20-12-1995 JP H0881574 A 26-03-1996 US 5530035 A 25-06-1996	
DE 2601927	A1 22-07-1976	DE 2601927 A1 22-07-1976 JP S5183697 A 22-07-1976 NL 7600564 A 22-07-1976	