

(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

1. Mai 2014 (01.05.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/064130 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/42 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/072117

(22) Internationales Anmeldedatum:

23. Oktober 2013 (23.10.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

12190080.7 26. Oktober 2012 (26.10.2012) EP

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

(72) Erfinder: NEFZGER, Hartmut; Zu den Fußfällen 24,
50259 Pulheim (DE). KLESCZEWSKI, Bert; Vor
Selkoren 16, 51069 Köln (DE). MEYER-AHRENS,
Sven; Alfred-Kubin-Str. 7, 51375 Leverkusen (DE).
KNAUP, Harald; Iitterstr.70, 41469 Neuss (DE).

(74) Anwalt: BIP PATENTS; c/o Bayer Intellectual Property
GmbH, Creative Campus Monheim, Alfred-Nobel-Str. 10,
40789 Monheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

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

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: METHOD FOR PRODUCING SOFT POLYURETHANE FOAM BASED ON POLYESTER POLYOLS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHANWEICHSCHAUMSTOFFEN AUF BASIS
VON POLYESTERPOLYOLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing soft polyurethane foam, in which a polyester polyol component is
used as a starting material, which consists of two dicarboxylic acids.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen,
wobei als Ausgangsstoff eine Polyesterpolyolkomponente eingesetzt wird, die aus mindestens zwei Dicarbonsäuren aufgebaut ist.



WO 2014/064130 A1

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschäumen auf Basis von Polyesterpolyolen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschäumen, wobei als Ausgangsstoff eine Polyesterpolyolkomponente eingesetzt wird, die aus
5 mindestens zwei Dicarbonsäuren aufgebaut ist.

Polyesterpolyole werden technisch durch Polykondensation der monomeren Dicarbonsäuren, deren Anhydride und/oder deren niedermolekularen Dialkylestern und Alkoholkomponenten erhalten.

10 Im Rahmen der Diskussion um die Schonung der Erdölvorräte wird ein möglicher Beitrag auf Seiten der Kunststoff herstellenden Industrie darin gesehen, derartige Materialien ganz oder teilweise auf nachwachsende Rohstoffe umzustellen. Technisch liegen diesbezüglich Bausteine in Reichweite, aus denen sich Polyesterpolyole herstellen lassen. d.h. aliphatische Polycarbonsäuren und aliphatische Polyole, während zu den entsprechenden aromatischen Polyisocyanaten derzeit
15 noch kein technischer Zugang besteht.

Polyesterpolyol-basierte Polyurethan-Weichschäume an sich sind lange bekannt und breit beschrieben. Zur Herstellung der Polyesterpolyole werden im Stand der Technik eine ganze Reihe von aliphatischen und aromatischen Polycarbonsäuren offenbart. Exemplarisch sei beispielsweise
20 DE 199 09 978 A1 genannt, nach der geeignete Polyesterpolyole durch Kondensation von organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und mehrwertigen Alkoholen herstellbar sind. Vorzugsweise werden Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure, einschließlich deren Gemische verwendet. Auf Seiten der Polyole werden mehrwertige Alkohole mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt aus der Reihe Ethylenglykol bis Hexandiol-1,6, sowie vor
25 allem Diethylenglykol und kleine Mengen an Glycerin und/oder Trimethylolpropan eingesetzt.

EP 0 672 696 A1 offenbart eine Reihe von Dicarbonsäuren, Diolen und Polyolen, die zur Herstellung von Polyesterpolyolen mit der Endanwendung in PUR-Weichschaum geeignet sind.

30 US 5,908,871 (col.3, li. 16), US 4,331,555 (col. 10, li. 6); FR 1 288 300 A (Polyester A und B), DE 195 28 539 A1 (Beispiele 2-4) und DE 199 49 091 A1 (Beispiele 1-2) offenbaren ebenfalls eine ganze Reihe von Edukten für den Aufbau von Polyesterpolyolen.

US 2006/0046067 A1 offenbart die Herstellung von Polyesterpolyolen, die erhältlich sind durch
35 die Reaktion von mindestens zwei Dicarbonsäuren und mindestens einem zwei und/oder mehrwertigen aliphatischen Alkohol. Jedoch offenbart US 2006/0046067 Polyesterpolyole, die zu mehr als 5 Gew.-% aromatische Dicarbonsäuren enthalten.

EP 0 017 060 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Elastomeren durch Umsetzung von organischen Polyisocyanaten mit Polyesterpolyolen. Diese Polyesterpolyole weisen jedoch eine Estergruppenkonzentration von mehr als 9,80 mol/kg auf.

5

GB 1 475 541 A und EP 0 044 969 A1 offenbaren Polyesterpolyole, die zur Herstellung von Polyurethan-Schäumen basierend auf Polyesterpolyolen bzw. zur Herstellung von thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomeren verwendet werden. Diese Polyesterpolyole weisen eine Estergruppenkonzentration von mehr als 9,80 mol/kg auf.

10

Das Polyurethane Handbook, 2nd Edition, (G. Oertel, Carl Hanser Verlag 1993) macht bezüglich der Auswahl der zur Herstellung von Polyester Weichschäumen einsetzbaren Polyesterpolyole keine näheren Angaben (siehe S. 201 und S. 67).

- 15 Aus den genannten Patentschriften ist ableitbar, dass in Polyesterpolyol-basierten Polyurethanweichschäumen die zahlenmittlere Molmasse des Polyesterpolyols im Bereich von ca. 2000 bis 4000 Da und die Hydroxylfunktionalität im Bereich von 2 bis 3 liegen sollten. Daher sollten alle bislang bekannten Polyesterpolyole, die in den Bereich der genannten Molmasse und der Hydroxylfunktionalität fallen, zur Herstellung von entsprechenden Polyurethanweichschäumen
20 geeignet sein. Im Rahmen dieser Erfindung konnte jedoch gezeigt werden, dass nicht alle möglichen Polyesterpolyole zur Herstellung von Polyurethanweichschäumen geeignet sind.

- Ein aus Bernsteinsäure, Diethylenglykol und 1,1,1-Trimethylolpropan aufgebautes Polyesterpolyol der Hydroxylzahl 60 mg KOH/g und einer Funktionalität von 2,7 entsprechend einer
25 zahlenmittleren Molmasse von 2525 Da sollte daher zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaum geeignet sein. Dies ist jedoch mitnichten der Fall. Vielmehr führt die Verwendung eines derartigen Polyesterpolyols im Unterschied zu einem Hydroxylzahl- und Funktionalitätsgleichen Polyesterpolyol, jedoch basierend auf Adipinsäure, bei ansonsten identischer Schaumrezeptur zum Kollaps des aufsteigenden Schaumes. Offenbar erfordern die
30 Polyesterpolyol-Komponenten zusätzliche Anforderungen, um als Einsatzstoffe für die Herstellung von Polyurethanweichschäumen geeignet zu sein.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen bereitzustellen, das diesen Mangel beseitigt. Insbesondere im
35 Hinblick auf ökologische Gründe wäre es vorteilhaft unter anderem auch Polyesterpolyol-Komponenten einzusetzen, die auf nachwachsenden Rohstoffen basieren.

- 3 -

Überraschend wurde gefunden, dass die zuvor genannte Aufgabe gelöst wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyesterpolyol-basierten Polyurethanweichschaumstoffen durch Umsetzung von Komponente A (Polyolformulierung) enthaltend

- 5 A1 100 Gew.-Teile mindestens eines Polyesterpolyols mit einer Hydroxylzahl von 40 mg KOH/g bis 85 mg KOH/g, einer Säurezahl von weniger als 5 mg KOH/g und einer Estergruppenkonzentration von weniger als 9,80 mol/kg, bevorzugt von 2,0 bis 9,80 mol/kg und besonders bevorzugt von 6,0 bis 9,75 mol/kg, wobei das Polyesterpolyol erhältlich ist durch Reaktion von
- 10 A1.1. mindestens zwei Dicarbonsäuren und
- A1.2 mindestens einem zwei- und/oder mehrwertigen aliphatischen Alkohol,
- A2 0,5 bis 25 Gew.-Teile, bevorzugt 1,5 bis 6 Gew.-Teile (bezogen auf die Gew.-Teile der Komponente A1) Wasser und/oder physikalische Treibmittel,
- A3 0,05 bis 10 Gew.-Teile, bevorzugt 0,2 bis 4 Gew.-Teile (bezogen auf die Gew.-Teile der Komponente A1) Hilfs- und Zusatzstoffe wie
- 15 a) Katalysatoren,
- b) oberflächenaktive Zusatzstoffe,
- c) Pigmente oder Flammschutzmittel,
- A4 0 bis 10 Gew.-Teile, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-Teile (bezogen auf die Gew.-Teile der Komponente A1) gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen
- 20 aufweisenden Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 62 – 399,
- mit Komponente B enthaltend Di- und/oder Polyisocyanate,
- wobei die Herstellung bei einer Kennzahl von 50 bis 250, bevorzugt 70 bis 130, besonders bevorzugt 75 bis 115 erfolgt, und
- wobei alle Gewichtsteilangaben der Komponenten A2 bis A4 in der vorliegenden Anmeldung auf
- 25 100 Gewichtsteile der Komponente A1 bezogen sind.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyesterpolyol-basierten Polyurethanweichschaumstoffe. Vorzugsweise weisen diese Polyurethanweichschaumstoffe eine Rohdichte gemäß DIN EN ISO 3386-1-98 im Bereich von $\geq$

30 10 kg/m³ bis $\leq$ 150 kg/m³, vorzugsweise von $\geq$ 20 kg/m³ bis $\leq$ 70 kg/m³ und eine Stauchhärte gemäß DIN EN ISO 3386-1-98 im Bereich von $\geq$ 0,5 kPa bis $\leq$ 20 kPa (bei 40% Verformung und 4. Zyklus) auf.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Polyesterpolyolen

35 A1 mit einer Hydroxylzahl von 40 mg KOH/g bis 85 mg KOH/g, einer Säurezahl von weniger als 5 mg KOH/g und einer Estergruppenkonzentration von weniger als 9,80 mol/kg, bevorzugt von 2,0

bis 9,80 mol/kg und besonders bevorzugt von 6,0 bis 9,75 mol/kg, wobei das Polyesterpolyol erhältlich ist durch Reaktion von

A1.1. mindestens zwei Dicarbonsäuren und

A1.2 mindestens einem zwei- und/oder mehrwertigen aliphatischen Alkohol.

5

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind auch Polyesterpolyole A1 mit einer Hydroxylzahl von 40 mg KOH/g bis 85 mg KOH/g, einer Säurezahl von weniger als 5 mg KOH/g und einer Estergruppenkonzentration von weniger als 9,80 mol/kg, bevorzugt von 2,0 bis 9,80 mol/kg, besonders bevorzugt von 6,0 bis 9,75 mol/kg,

10

Komponente A1

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyesterpolyole sind erhältlich durch Polykondensation von mindestens zwei Dicarbonsäuren (A1.1) und mindestens einem zwei- und/oder mehrwertigen aliphatischen Alkohol (A1.2), wobei die Polykondensation zumindest teilweise in Gegenwart eines

15 Katalysators durchgeführt werden kann.

Vorzugsweise enthält Komponente A1 einen Polyester, der zu mindestens 95 Gew.-% ein aliphatischer Polyester ist und dessen Komponente A1.2 zu wenigstens 90 Gew.-% aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglykol, Diethylenglykol und/oder Trimethylolpropan ausgewählt ist.

20

Die eingesetzten Polyesterpolyole weisen eine Säurezahl von weniger als 5 mg KOH/g, bevorzugt von weniger als 4 mg KOH/g auf. Dies kann dadurch erreicht werden, indem die Polykondensation beendet wird, wenn die Säurezahl des erhaltenen Reaktionsproduktes weniger als 5 mg KOH/g, bevorzugt weniger als 4 mg KOH/g beträgt. Die eingesetzten Polyesterpolyole weisen eine

25 Hydroxylzahl von 40 mg KOH/g bis 85 mg KOH/g, bevorzugt von 45 bis 75 mg KOH/g und eine Funktionalität von 2 bis 6, bevorzugt von 2 bis 3, besonders bevorzugt von 2,2 bis 2,8 auf. Die Estergruppenkonzentration der eingesetzten Polyesterpolyole beträgt weniger als 9,80 mol/kg, bevorzugt von 2,0 bis 9,80 mol/kg und besonders bevorzugt von 6,0 bis 9,75 mol/kg.

30 Die Berechnung der Estergruppenkonzentration (Polarität) erfolgt unmittelbar aus der Rezeptur heraus, indem man zunächst die Ansatzgröße in [g] bestimmt, d.h. es wird die Summe in [g] aller eingesetzten Säurekomponenten und Alkoholkomponenten gebildet. Dann wird von dieser Summe das bei vollständigem Umsatz aller Carboxylgruppen rechnerisch ergebende Reaktionswasser abgezogen (Anzahl Carboxylgruppen x Molzahl der eingesetzten Carbonsäure [mol] x Molgewicht

35 Wasser (=18g/mol)). Die in Estergruppen überführten Carboxylgruppen der eingesetzten Säure werden auf ein Kilogramm Polyester normiert. Daraus ergibt sich folgende Formel (I) :

Estergruppenkonz. [mol/kg] = Mol der in Estergruppen überführte COOH-Gruppen [mol]/
(Ansatzgröße [g] – Menge Reaktionswasser bei vollständigem Umsatz [g]) x1000 (I)

Die Funktionalität der Polyesterkomponente ergibt sich ebenfalls aus der Rezeptur nach der Formel
5 (II):

Funktionalität d. Polyesterkomponente = Anzahl der OH-Endgruppen / Anzahl der Moleküle (II)

Die Anzahl der Moleküle erhält man, indem man von der Summe der Mole aller Einsatzstoffe die
10 Mole an gebildeten Estergruppen abzieht. Im Fall, dass nur Polycarbonsäuren eingesetzt werden, entspricht die Molzahl an gebildeten Estergruppen der Molzahl an entstandenem Reaktionswasser. Bei Carbonsäureanhydriden entsteht entsprechend weniger Wasser, beim Einsatz von niedermolekularen Alkylestern entsteht an Stelle des Wassers niedermolekularer Alkohol.

15 Die Anzahl der OH-Endgruppen erhält man, indem man von den Molen an eingesetzten OH-Gruppen die Mole an in Estergruppen überführte Carboxylgruppen abzieht.

Komponente A1.1 umfasst mindestens zwei organische Dicarbonsäuren mit 2 bis 12, bevorzugt 2 bis 10 Kohlenstoffatomen zwischen den Carboxylgruppen. Geeignete Dicarbonsäuren sind
20 beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Tridecandisäure und/oder Tetradeacandisäure oder ihrer Anhydride und/oder ihre niedermolekularen Dialkylester. Bevorzugt sind Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und/oder Sebacinsäure, besonders bevorzugt Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure und Sebacinsäure. In
25 der Komponente A1.1 kann mindestens eine Dicarbonsäure enthalten sein, die nach einem fermentativen Verfahren hergestellt wird oder einen biologischen Ursprung aufweist.

Zusätzlich zu den genannten aliphatischen Dicarbonsäuren kann eine Menge von bis zu 10 Gew.-% bezogen auf A1.1. an aromatischer Dicarbonsäure, wie beispielsweise Phthalsäure,
30 Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure und/oder deren Dialkylester verwendet werden.

Komponente A1.2 umfasst zwei- und/oder mehrwertige aliphatische Alkohole und/oder Polyetheralkohole mit einer Molekülmasse von ≥ 62 g/mol bis ≤ 400 g/mol. Hierzu zählen
35 beispielsweise 1,4-Dihydroxycyclohexan, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 2-Methylpropandiol-1,3, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Dibutylenglykol,

- Tripropylenglykol, Glycerin, Pentaerythrit und/oder Trimethylolpropan. Bevorzugt sind hierbei Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Trimethylolpropan und/oder Glycerin, besonders bevorzugt Ethylenglykol, Diethylenglykol und/oder Trimethylolpropan. In der Komponente A1.2 kann mindestens ein Alkohol enthalten sein, der nach einem fermentativen Verfahren hergestellt wird oder einen biologischen Ursprung aufweist.

Die genannten Alkohole weisen Siedepunkte auf, bei denen ein Austragen zusammen mit Reaktionswasser vermieden werden kann und neigen bei den üblichen Reaktionstemperaturen auch nicht zu unerwünschten Nebenreaktionen.

- 10 Die Polyesterkondensation kann mit oder ohne geeignete Katalysatoren ausgeführt werden, die dem Fachmann bekannt sind.

- Die Esterkondensationsreaktion kann bei verringertem Druck und erhöhter Temperatur bei gleichzeitigem destillativen Entfernen des bei der Kondensationsreaktion entstehenden Wassers, bzw. niedermolekularen Alkohols durchgeführt werden. Ebenso kann sie nach dem Azeotrop-Verfahren in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels wie Toluol als Schleppmittel oder nach dem Trägergas-Verfahren, also durch Austreiben des entstehenden Wassers mit einem inerten Gas wie Stickstoff oder Kohlendioxid erfolgen.

- 20 Die Reaktionstemperatur bei der Polykondensation beträgt bevorzugt $\geq 150\text{ °C}$ bis $\leq 250\text{ °C}$. Die Temperatur kann auch in einem Bereich von $\geq 180\text{ °C}$ bis $\leq 230\text{ °C}$ liegen.

Komponente A2

- Als Komponente A2 werden Wasser und/oder physikalische Treibmittel eingesetzt. Als physikalische Treibmittel werden beispielsweise Kohlendioxid und/oder leicht flüchtige organische Substanzen als Treibmittel eingesetzt.

Komponente A3

Als Komponente A3 werden Hilfs- und Zusatzstoffe verwendet wie

- 30 a) Katalysatoren (Aktivatoren),
b) oberflächenaktive Zusatzstoffe (Tenside), wie Emulgatoren und Schaumstabilisatoren insbesondere solche mit niedriger Emission wie beispielsweise Produkte der Tegostab® LF-Serie,
c) Additive wie Reaktionsverzögerer (z.B. sauer reagierende Stoffe wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide), Zellregler (wie beispielsweise Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane), Pigmente, Farbstoffe, Flammschutzmittel, (wie beispielsweise Trikresylphosphat oder Ammoniumpolyphosphat), Stabilisatoren gegen Alterungs- und

Witterungseinflüsse, Weichmacher, fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen, Füllstoffe (wie beispielsweise Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß- oder Schlämmkreide) und Trennmittel.

- 5 Diese gegebenenfalls mitzuverwendenden Hilfs- und Zusatzstoffe werden beispielsweise in der EP-A 0 000 389, Seiten 18 - 21, beschrieben. Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden Hilfs- und Zusatzstoffe sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Hilfs- und Zusatzstoffe sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von G. Oertel, Carl-Hanser-Verlag, München, 3. Auflage, 1993, z.B. auf den Seiten
10 104-127 beschrieben.

Als Katalysatoren werden bevorzugt aliphatische tertiäre Amine (beispielsweise Trimethylamin, Tetramethylbutandiamin), cycloaliphatische tertiäre Amine (beispielsweise 1,4-Diaza(2,2,2)bicyclooctan), aliphatische Aminoether (beispielsweise Dimethylaminoethylether und
15 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-Dimethylaminopropylamin)-harnstoff) und Zinn-Katalysatoren (wie beispielsweise Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat, Zinnoctoat).

20

Als Katalysatoren werden besonders bevorzugt

α) Harnstoff, Derivate des Harnstoffs und/oder

β) Amine und Aminoether, welche jeweils eine funktionelle Gruppe enthalten, die mit dem Isocyanat chemisch reagiert. Vorzugsweise ist die funktionelle Gruppe eine Hydroxyl-Gruppe,
25 eine primäre oder sekundäre Aminogruppe. Diese besonders bevorzugten Katalysatoren haben den Vorteil, dass diese ein stark reduziertes Migrations- und Emissionsverhalten aufweisen.

Als Beispiele für besonders bevorzugte Katalysatoren seien genannt: (3-Dimethylaminopropylamin)-Harnstoff, 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol, N,N-Bis(3-dimethylaminopropyl)-N-isopropanolamin, N,N,N-Trimethyl-N-hydroxyethyl-bisaminoethylether und 3-Dimethylaminopropylamin.
30

Komponente A4

Gegebenenfalls werden als Komponente A4 Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber
35 Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 32 bis 399 eingesetzt. Hierunter sind Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Thiolgruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen zu verstehen, vorzugsweise

- 8 -

Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die als Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel dienen. Diese Verbindungen weisen in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4, gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome auf. Beispielsweise können als Komponente A4 Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Sorbit und/oder Glycerin eingesetzt werden. Weitere Beispiele für Verbindungen gemäß Komponente A4 werden in EP-A 0 007 502, Seiten 16 - 17, beschrieben.

Komponente B

Geeignete Di- und/oder Polyisocyanate sind aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische 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 (III)



in der

15 $n = 2 - 4$, vorzugsweise 2 - 3,

und

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

Beispielsweise handelt es sich um solche Polyisocyanate, wie sie in der EP-A 0 007 502, Seiten 7 - 8, beschrieben werden. Bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, sowie beliebige Gemische dieser Isomeren („TDI“); Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI") und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate ("modifizierte Polyisocyanate"), insbesondere solche modifizierten Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten. Vorzugsweise wird als Polyisocyanat mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'- und 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat („Mehrkern-MDI“) eingesetzt, besonders bevorzugt werden Gemische von 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat als Polyisocyanat eingesetzt.

35

Zur Herstellung der Polyurethanweichschäume 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 Polyurethanweich-

10 Polyurethanweichformschaumstoffe, die Verwendung der Polyurethanweichschaumstoffe zur Herstellung von Formteilen sowie die Formteile selbst. Die nach der Erfindung erhältlichen Polyurethanweichschaumstoffe finden beispielsweise folgende Anwendung: Möbelpolsterungen, Textileinlagen, Matratzen, Automobilsitze, Kopfstützen, Armlehnen, Schwämme und Bauelemente.

15

Die Kennzahl (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.

20 Kennzahl = [(Isocyanat-Menge eingesetzt) : (Isocyanat-Menge berechnet)] • 100 (IV)

Polyurethanweichschaumstoffe in Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche Polyurethanweichschaumstoffe, deren Rohdichte gemäß DIN EN ISO 3386-1-98 im Bereich von $\geq 10 \text{ kg/m}^3$ bis $\leq 150 \text{ kg/m}^3$, vorzugsweise im Bereich von $\geq 20 \text{ kg/m}^3$ bis $\leq 70 \text{ kg/m}^3$ liegt und

25 deren Stauchhärte gemäß DIN EN ISO 3386-1-98 im Bereich von $\geq 0,5 \text{ kPa}$ bis $\leq 20 \text{ kPa}$ (bei 40% Verformung und im 4. Zyklus) liegt.

Beispiele

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele weiter erläutert. Hierbei haben die verwendeten Materialien und Abkürzungen die folgende Bedeutung und Bezugsquellen:

- | | | |
|----|----------------------------|--|
| 5 | Adipinsäure: | der Fa. BASF SE, Deutschland |
| | Bernsteinsäure: | Bio-Bernsteinsäure der Fa. Reverdia (Joint Venture DSM und Roquette), Niederlande |
| | Sebacinsäure: | Sebacinsäure JHG, der Fa. Jinghua, China |
| | Azelainsäure: | Emerox® 1101 der Fa. Emery Oleochemicals GmbH, Deutschland |
| 10 | Glutarsäureanhydrid: | Fa. Acros Deutschland |
| | Monoethylenglykol: | der Fa. INEOS GmbH, Deutschland |
| | Diethylenglykol: | der Fa. INEOS GmbH, Deutschland |
| | Trimethylolpropan: | der Fa. Lanxess AG, Deutschland |
| | Zinn(II)-Chlorid-dihydrat: | der Fa. Aldrich, Deutschland |
| 15 | B1: | Toluylendiisocyanat mit einem Anteil von ca. 80 Gew.-% 2,4-Toluylendiisocyanat und ca. 20 Gew.-% 2,6-Toluylendiisocyanat der Fa. Bayer MaterialScience AG, Deutschland |
| | B2: | Toluylendiisocyanat mit einem Anteil von ca. 65 Gew.-% 2,4-Toluylendiisocyanat und ca. 35 Gew.-% 2,6-Toluylendiisocyanat der Fa. Bayer MaterialScience AG, Deutschland. |
| 20 | A3-1: | Silbyk® 9100: Polyethermodifiziertes Polysiloxan, Schaumstabilisator, BYK Chemie |
| | A3-2: | Tegostab® B 2370: Polysiloxan-polyoxyalkylen-blockcopolymer; Schaumstabilisator, Fa. Goldschmidt |
| 25 | A3-3: | Tegostab® B 8324: Polysiloxan-polyoxyalkylen-blockcopolymer; Schaumstabilisator, Fa. Goldschmidt |
| | A3-4: | Katalysator: Gemisch aus 15 Gew.-Teilen RCA® 117 (N,N'-Dimethylpiperazin) der Fa. Rheinchemie GmbH, 15 Gew.-Teilen Niax® A30 der Fa. Momentive Performance Materials Inc. und 70 Gew.-Teilen eines linearen Polyetherpolyols mit einer OH-Zahl von |
| 30 | | 56 mg KOH/g und ca. 60 Mol-% primären OH-Endgruppen. |

Die Analysen wurden wie folgt durchgeführt:

Dynamische Viskosität: Rheometer MCR 51 der Firma Anton Paar entsprechend DIN 53019.

- 35 Hydroxylzahl (OH-Zahl) wurde gemäß DIN 53240 bestimmt.

Säurezahl wurde gemäß DIN 53402 bestimmt.

- 11 -

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

Die Stauchhärte wurde gemäß DIN EN ISO 3386-1-98 (bei 40 % Verformung im 1. und 4. Zyklus) bestimmt.

Der Druckverformungsrest DVR 50% (Ct) wurde bestimmt gemäß DIN EN ISO 1856-2001-03

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

Herstellung der Polyesterpolyole A1 am Beispiel A1-1(V) - Vergleich:

- In einem 10-Liter-Vierhalskolben, ausgestattet mit mechanischem Rührer, 50 cm Vigreux-Kolonne, Thermometer, Stickstoffeinleitung, sowie Kolonnenkopf, Destillationsbrücke und
- 10 Vakuummembranpumpe, wurden 5111,6 g Adipinsäure (35 Mol, entspricht 55,2 Gew.-%), 3810 g (35,9 Mol, entspricht 41,15 Gew.-%) Diethylenglykol und 337,7 g (2,52 Mol, entspricht 3,65 Gew.-%) 1,1,1-Trimethylolpropan vorgelegt und unter Stickstoffüberschleierung im Verlauf von 60 min. auf 200 °C erhitzt, wobei Reaktionswasser destillativ entfernt wurde. Nach 8 Stunden wurden 160 mg Zinndichloridhydrat (entspricht 20 ppm bezogen auf Endprodukt) zugegeben und
- 15 die Umsetzung fortgeführt. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 15 Stunden wurde der Druck im Verlauf von 5 Stunden langsam auf 15 mbar verringert. Im Verlauf der weiteren Reaktion wurde die Säurezahl verfolgt: Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 35 Stunden betrug die Säurezahl 1,25 mg KOH/g.
- 20 Analyse des Polyesters A1-1 (V):
 Hydroxylzahl: 60,0 mg KOH/g, theoret. 66 mg KOH/g
 Säurezahl: 1,25 mg KOH/g
 Viskosität: 1280 mPas (75 °C)
- 25 Die Berechnung der Estergruppenkonzentration erfolgt unmittelbar aus der Rezeptur heraus, indem man zunächst die Ansatzgröße bestimmt ($5111,6 \text{ g} + 3810 \text{ g} + 337,7 \text{ g} = 9259,3 \text{ g}$), davon das sich bei vollständigem Umsatz aller Carboxylgruppen rechnerisch ergebende Reaktionswasser ($2 \times 35 \text{ Mol} \times 18 \text{ g/Mol} = 1260 \text{ g}$) abzieht und die in Estergruppen überführten Carboxylgruppen der Adipinsäure auf ein Kilo Polyester normiert :
- 30 Estergruppenkonzentration =
 $2 \times 35 \text{ Mol} / (9259,3 \text{ g} - 1260 \text{ g}) \times 1000 = 8,8 \text{ Mol Estergruppen} / \text{kg Polyester A1-1 (V)}$

Tabelle 1: Rezepturen von Polyesterpolyolen A1 - Stand der Technik (A1-1(V) und Vergleichsbeispiele (A1-2(V) bis A1-4(V))

		A1-1(V)	A1-2(V)	A1-3(V)	A1-4(V)
Adipinsäure	[Gew.-%]	55,46			
Bernsteinsäure	[Gew.-%]		50,27	49,53	49,93
Diethylenglykol	[Gew.-%]	41,23	46,31	45,85	47,96
Trimethylolpropan	[Gew.-%]	3,31	3,42	4,62	2,11
- Reaktionswasser	[Gew.-%]	13,66	15,33	15,1	15,22
Zinn(II)chlorid*2H ₂ O	[ppm]	20	20	20	20
<u>Eigenschaften:</u>					
OH-Zahl	[mg KOH/g]	60	60,6	82,4	66,0
Säurezahl	[mg KOH/g]	1,25	0,6	0,96	0,18
Funktionalität		2,73	2,7	2,73	2,35
Estergruppenkonzentration	[mol/kg]	8,8	10,1	9,9	10,0
Viskosität 75°C	[mPas]	1280	2570	1360	1360

(V) bedeutet Vergleich

5

Die Polyester A1-1(V) bis A1-4(V) werden unter Verwendung von einer einzigsten Dicarbonsäure aufgebaut. Lediglich Vergleichsbeispiel A1-1(V) weist eine Estergruppenkonzentration auf, die im anspruchsgemäßen Bereich liegt. A1-2(V) bis A1-4(V) weisen Estergruppenkonzentrationen von 9,9 mol/kg und höher auf, d.h. sie liegen außerhalb des erfindungsgemäßen Bereiches.

10

Herstellung von Polyurethan-Weichblockschaumstoffen unter Einsatz der Polyesterpolyole aus Tabelle 1

In für die Herstellung von Polyurethanschaumstoffen üblicher Verarbeitungsweise nach dem Einstufenverfahren werden die in den Beispielen der in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgeführten

15 Einsatzstoffe miteinander zur Reaktion gebracht.

20

Tabelle 2: Rezepturen zur Herstellung der Polyurethan-Weichblockschaumstoffen unter Verwendung der Polyesterpolyole aus Tabelle 1.

Beispiel		1(V)	2(V)	2A(V)	3(V)	4(V)	4A(V)
A1-1(V)	[Tle.]	100					
A1-2(V)	[Tle.]		100	100			
A1-3(V)	[Tle.]				100		
A1-4(V)	[Tle.]					100	100
Wasser (zugesezt)	[Tle.]	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
A3-1	[Tle.]		1,00		1,00	1,00	1,00
A3-2	[Tle.]			1,00			
A3-3	[Tle.]	1,00					
A3-4	[Tle.]	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70
Summe	[Tle.]	105,70	105,7	105,7	105,7	105,7	105,7
B1	[Tle.]	19,20	19,20	19,20	20,62	19,69	19,69
B2	[Tle.]	19,20	19,20	19,20	20,62	19,69	19,69
Summe	[Tle.]	38,41	38,40	38,40	41,24	39,38	39,38
Kennzahl		100	100	100	100	100	100
Startzeit	[s]	15	15	20		20	15
Steigzeit	[s]	83	15	15		40	35
Prüfdaten							
Rohdichte	[kg/m ³]	39					
Stauchhärte 40%, 1.	[kPa]	11,67					
Stauchhärte 40%, 4.	[kPa]	6,46					
DVR 50%	[%]	3,0					
Zugfestigkeit	[kPa]	143					
Bruchdehnung	[%]	179					

- 5 (V) bedeutet Vergleich; [Tle.] bedeutet Teile; Stauchhärte 40%, 1. bedeutet Stauchhärte 40%, gemessen nach 1. Zyklus; Stauchhärte 40%, 4. bedeutet Stauchhärte 40%, gemessen nach 4. Zyklus.

Aus den Polyesterpolyolen A1-2(V) bis A1-4(V) konnten keine Polyurethan-
 10 Weichblockschaumstoffe (2(V) bis 4A(V)) hergestellt werden, da diese beim Aufschäumen kollabierten. Es konnte lediglich ein Polyurethan-Weichblockschaumstoff mit dem Polyesterpolyol A1-1(V) hergestellt werden, welcher auf einer einzigen Dicarbonsäure basiert und daher außerhalb des erfindungsgemäßen Bereiches liegt.

Tabelle 3: Rezepturen von Polyesterpolyolen A1, hergestellt unter Verwendung von zwei Dicarbonsäuren.

	A1-5	A1-6	A1-7	A1-8	A1-9	A1-10	A1-11	A1-12	A1-13	A1-14	A1-15(V)	A1-16(V)
Adipinsäure												
Sebacinsäure										21,57		
Bernsteinsäure		24,01	10,37	17,12	24,0	11,17	33,28	24,0	33,28			
Azelainsäure	41,68	30,83	41,42	36,17	30,84	40,95	28,04	30,84	28,04	30,04	37,39	25,02
Glutarsäureanhydrid	10,00											
Diethylenglykol	46,41	41,40	45,96	43,79	43,19	43,83	22,98	43,19	22,98	45,76	40,59	41,21
Trimethylolpropan	2,13	3,75	2,25	2,92	1,97	4,05	2,25	1,97	2,25	2,63	1,92	1,93
Monoethylenglykol							13,44		13,44		4,76	3,85
- Reaktionswasser	14,69	13,67	14,47	14,07	13,67	14,47	14,47	13,67	14,47	14,47	15,58	15,25
Zinn(II)chlorid*2H ₂ O	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
OH-Zahl	66,7	65,6	71,5	67,5	62,0	70,8	61,7	61,2	69,6	73,0	58,8	58,9
Säurezahl	0,43	0,69	0,23	0,19	0,82	0,78	0,61	0,50	0,26	1,72	0,95	0,44
Funktionalität	2,35	2,73	2,35	2,5	2,4	2,73	2,35	2,35	2,35	2,4	2,35	2,35
Estergruppenkonzentration	9,57	8,8	9,4	9,1	8,8	9,45	9,4	8,8	9,4	9,4	10,25	10
Viskosität 75°C	1130	1620	940	1110	980	1600	1170	1060	910	860	1290	1130

(V) bedeutet Vergleich;

5 Die Herstellung der Polyesterpolyole A1-5 bis A1-16 gemäß Tabelle 3 erfolgte analog zur Herstellvorschrift zu Polyesterpolyol A1-1(V).

Tabelle 4: Rezepturen zur Herstellung der Polyurethan-Weichblöckschaumstoffen unter Verwendung der Polyesterpolyole aus Tabelle 3.

Beispiel	5	6	7	8	9	10	10A	11	12	13	14	15(V)	16(V)
A1-5	[Tle.] 100												
A1	[Tle.] 100												
A1-7	[Tle.]	100											
A1-8	[Tle.]		100										
A1-9	[Tle.]			100									
A1-10	[Tle.]				100		100						
A1-11	[Tle.]							100					
A1-12	[Tle.]								100,09				
A1-13	[Tle.]									100			
A1-14	[Tle.]										100		
A1-15(V)	[Tle.]											100	
A1-16(V)	[Tle.]												100
Wasser (zugesetzt)	[Tle.] 3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
A3-1	[Tle.] 1,00	1,00	1,00	1,00									
A3-3	[Tle.]				1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
A3-4	[Tle.] 1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70
Summe	[Tle.] 105,7	105,70	105,70	105,7	105,7	105,70	105,7	105,7	105,79	105,70	105,7	105,70	105,70
B1	[Tle.] 19,75	19,71	20,17	19,81	19,36	20,11		19,34	19,31	20,02	20,21	18,73	19,19
B2	[Tle.] 19,75	19,71	20,17	19,81	19,36	20,11	39,99	19,34	19,31	20,02	20,21	18,73	19,19
Summe	[Tle.] 39,49	39,42	40,33	39,62	38,72	40,23	39,99	38,67	38,63	40,04	40,41	37,47	38,37
Kennzahl		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Startzeit	[s] 10	15	13	13	14	15	15	15	13	15	15	17	14
Steigzeit	[s] 70	75	73	75	80	75	70	82	81	80	90	45	50
Prüfdaten													
Rohdichte	[kg/m]	34,2	34,6	37	38	33,5	35	38	37	34,67	36		
Stauchhärte 40% 1.	[kPa]	11,06	9,57		11,43	10,85	14,78	12,61	7,79	9,44	9,22		
Stauchhärte 40% 4.	[kPa]	6,26	5,58	5,35	6,17	6,21	8,44	6,96	4,87	5,41	4,91		
DVR 50%	[%]	4,4	7,9		3,3	5,3	5,4	3,6		7,8			
Zugfestigkeit	[kPa]	135	157		166	129	167	154		185			
Bruchdehnung	[%]	158	182		244	134	128	219		239			

Abkürzungen: (V) = Vergleichsbeispiel; Tle. = Gewichtsteile; Stauchhärte 40%, 1. bedeutet Stauchhärte 40%, gemessen nach 1. Zyklus; Stauchhärte 40%, 4. bedeutet Stauchhärte 40%, gemessen nach 4. Zyklus;

Tabelle 5: Rezepturen von Polyesterpolyolen A1, hergestellt unter Verwendung von drei Dicarbonsäuren.

		A1-17	A1-18	A1-19	A1-20	A1-21(V)	A1-22(V)
Sebacinsäure	[Gew.-%]	8,50	4,03	6,21	9,13		
Bernsteinsäure	[Gew.-%]	12,74	44,27	41,08	36,81	21,89	17,03
Adipinsäure	[Gew.-%]	33,59	2,91	4,49	6,60	7,74	21,08
Glutarsäureanhydrid	[Gew.-%]					24,49	19,05
Diethylenglykol	[Gew.-%]	43,19	46,85	46,28	45,51	38,52	29,89
Trimethylolpropan	[Gew.-%]	1,97	1,94	1,94	1,95	1,93	1,92
Monoethylenglykol	[Gew.-%]					5,42	11,02
- Reaktionswasser	[Gew.-%]	-13,67	-14,93	-14,73	-14,47	-15,25	-15,58
Zinn(II)chlorid*2H ₂ O	[ppm]	20	20	20	20	20	20
OH-Zahl (exp.)	[mg KOH/g]	61,0	57,8	58,2	62,1	65,0	59,8
Säurezahl (exp.)	[mg KOH/g]	0,58	0,72	1,0	0,88	0,34	0,47
Funktionalität		2,35	2,35	2,35	2,35	2,35	2,35
Estergruppenkonzentration	[mol/kg]	8,8	9,75	9,6	9,4	10	10,25
Viskosität 75°C	[mPa*s]	880	1550	1230	1140	840	1030

(V) bedeutet Vergleich

Tabelle 6: Rezepturen zur Herstellung der Polyurethan-Weichblockschaumstoffen unter Verwendung der Polyesterpolyole aus Tabelle 5.

		Stand der Technik	17	18	19	20	21(V)	22(V)
A1-1(V)	[Tle.]	100						
A1-17	[Tle.]		100					
A1-18	[Tle.]			100				
A1-19	[Tle.]				100			
A1-20	[Tle.]					100		
A1-21(V)	[Tle.]						100	
A1-22(V)	[Tle.]							100
Wasser (zugesetzt)	[Tle.]	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
A3-1	[Tle.]							
A3-3	[Tle.]	1	1	1	1	1	1,00	1,00
A3-4	[Tle.]	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70
Summe	[Tle.]	105,7	105,7	105,7	105,7	105,7		
B1	[Tle.]	19,27	19,90	19,10	19,13	19,44	19,66	19,00
B2	[Tle.]	19,27	19,90	19,10	19,13	19,44	19,66	19,00
Summe	[Tle.]	38,55	39,81	38,21	38,27	38,87	39,32	38,00
Kennzahl		100	100	100	100	100	100	100
Startzeit	[s]	15	14	13	18	14	14	14
Steigzeit	[s]	80	77	75	92	83	65	73
Prüfdaten								
Rohdichte	[kg/m ³]	37,4	37	36,8	38,4	37,6		
Stauchhärte 40%, 1.	[kPa]	12,13	10,37	10,66	11,85	10,77		
Stauchhärte 40%, 4.	[kPa]	6,64	5,91	5,86	6,48	5,93		
DVR 50%	[%]	2,3	3,1	3,2	3	5,7		
Zugfestigkeit	[kPa]	103	112	134	108	129		
Bruchdehnung	[%]	147	169	214	170	181		

5 Abkürzungen: (V) = Vergleichsbeispiel; ; Tle. = Gewichtsteile; Stauchhärte 40%, 1. bedeutet Stauchhärte 40%, gemessen nach 1. Zyklus; Stauchhärte 40%, 4. bedeutet Stauchhärte 40%, gemessen nach 4. Zyklus;

Die Polyurethanweichblockschaumstoffe der Beispiele 5 bis 14 gemäß Tabelle 4 weisen eine feine Zellstruktur in den Poren auf. Die Vergleichsversuche 15(V) und 16(V), die unter Verwendung von Polyesterpolyolen mit einer Estergruppenkonzentration außerhalb des erfindungsgemäßen Bereiches hergestellt wurden lieferten keine Polyurethanweichblockschaumstoffe, da diese während der
5 Herstellung kollabierten.

Die Polyurethanweichblockschaumstoffe der Beispiele 17 bis 20 gemäß Tabelle 6 weisen eine feine Zellstruktur in den Poren auf. Vergleichsversuche 21(V) ergab einen Polyurethanweichblockschaum, der eine inhomogene Zellstruktur aufwies und Vergleichsversuch 22(V) ergab einen
10 Polyurethanweichblockschaum, der gerissen ist. Die Vergleichsbeispiele 21(V) und 22(V) wurden unter Verwendung von Polyesterpolyolen mit einer Estergruppenkonzentration außerhalb des erfindungsgemäßen Bereiches hergestellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyesterpolyol-basierten Polyurethanweichschaumstoffen durch Umsetzung von Komponente A enthaltend
 - 5 A1 100 Gew.-Teile mindestens eines Polyesterpolyols mit einer Hydroxylzahl von 40 mg KOH/g bis 85 mg KOH/g, einer Säurezahl von weniger als 5 mg KOH/g und einer Estergruppenkonzentration von weniger als 9,80 mol/kg, wobei das Polyesterpolyol erhältlich ist durch Reaktion von
 - 10 A1.1. mindestens zwei Dicarbonsäuren und
 - A1.2 mindestens einem zwei- und/oder mehrwertigen aliphatischen Alkohol,
 - A2 0,5 bis 25 Gew.-Teile (bezogen auf die Gew.-Teile der Komponente A1) Wasser und/oder physikalische Treibmittel,
 - A3 0,05 bis 10 Gew.-Teile (bezogen auf die Gew.-Teile der Komponente A1) Hilfs- und Zusatzstoffe wie
 - 15 a) Katalysatoren,
 - b) oberflächenaktive Zusatzstoffe,
 - c) Pigmente oder Flammschutzmittel,
 - A4 0 bis 10 Gew.-Teile (bezogen auf die Gew.-Teile der Komponente A1) gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen aufweisenden Verbindungen mit
 - 20 einem Molekulargewicht von 62 – 399,mit Komponente B enthaltend Di- und/oder Polyisocyanate, wobei die Herstellung bei einer Kennzahl von 50 bis 250 erfolgt, und wobei alle Gewichtsteilangaben der Komponenten A2 bis A4 in der vorliegenden Anmeldung auf 100 Gewichtsteile der Komponente A1 bezogen sind.
- 25
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A1 zu mindestens 95 Gew.-% einen aliphatischer Polyester enthält.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als
 - 30 Komponente A1.1 mindestens zwei Verbindungen aus der Gruppe bestehend aus Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und/oder Sebacinsäure enthält.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A1.2 zu
 - 35 wenigstens 90 Gew.-% aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglycol, Diethylenglycol und/oder Trimethylolpropan ausgewählt ist.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Komponenten A1.1 und/oder A1.2 nach einem fermentativen Verfahren hergestellt wird und/oder einen biologischen Ursprung aufweist.
- 5 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente A1.1 fermentativ hergestellte Bernsteinsäure und/oder bio-basierte Sebacinsäure und/oder bio-basierte Azelainsäure eingesetzt wird.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Herstellung bei einer Kennzahl
10 von 75 bis 115 erfolgt.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei als Komponente B mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2,4-Tolylendiisocyanat, 2,6-Tolylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat,
15 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat eingesetzt wird.
9. Polyurethanweichschaumstoffe erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
- 20 10. Verfahren zur Herstellung von Polyesterpolyolen A1 mit einer Hydroxylzahl von 40 mg KOH/g bis 85 mg KOH/g, einer Säurezahl von weniger als 5 mg KOH/g und einer Estergruppenkonzentration von weniger als 9,80 mol/kg, wobei das Polyesterpolyol erhältlich ist durch Reaktion von
A1.1. mindestens zwei Dicarbonsäuren und
25 A1.2 mindestens einem zwei- und/oder mehrwertigen aliphatischen Alkohol,
und wobei das Polyesterpolyol zu mindestens 95 Gew.-% ein aliphatischer Polyester ist.
11. Polyesterpolyole A1 erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 10.
- 30 12. Verwendung von Polyesterpolyolen A1 gemäß Anspruch 11 zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen.
13. Verwendung von Polyurethanweichschaumstoffen gemäß Anspruch 9 zur Herstellung von Möbelpolsterungen, Matratzen, Automobilsitzen, Kopfstützen, Armlehnen, Schwämme,
35 Textileinlagen und Bauelementen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/072117

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G18/42
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)

EP0-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	US 2006/046067 A1 (KLEINEBERG OLAF [DE] ET AL) 2 March 2006 (2006-03-02)	10,11
A	example Polyester 1	1-9,12,13
A	EP 0 017 060 A1 (BASF AG [DE]) 15 October 1980 (1980-10-15) page 13, line 21 example 3	1-13
A	GB 1 475 541 A (ICI LTD) 1 June 1977 (1977-06-01) example 1	1-13
A	EP 0 044 969 A1 (BASF AG [DE]) 3 February 1982 (1982-02-03) example 1	1-13
	----- -/-	



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

14 January 2014

Date of mailing of the international search report

21/01/2014

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Bezard, Stéphane

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/072117

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 331 555 A (BASKENT FEYYAZ O ET AL) 25 May 1982 (1982-05-25) cited in the application column 1, lines 5-10 column 15, line 66 - column 16, line 6 -----	1-13
A	FR 1 288 300 A (BAYER AG) 24 March 1962 (1962-03-24) example Polyester A und B -----	1-13
A	DE 195 28 539 A1 (BASF AG [DE]) 6 February 1997 (1997-02-06) examples 2-4 -----	1-13
A	DE 199 49 091 A1 (BASF AG [DE]) 26 April 2001 (2001-04-26) examples 1-2 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/072117

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006046067	A1	02-03-2006	AT 460444 T 15-03-2010
			DK 1791880 T3 21-06-2010
			EP 1791880 A1 06-06-2007
			ES 2340697 T3 08-06-2010
			US 2006046067 A1 02-03-2006
			WO 2006026670 A1 09-03-2006
EP 0017060	A1	15-10-1980	DE 2910769 A1 02-10-1980
			EP 0017060 A1 15-10-1980
GB 1475541	A	01-06-1977	GB 1475541 A 01-06-1977
			NL 7500964 A 31-07-1975
EP 0044969	A1	03-02-1982	DE 3028501 A1 04-03-1982
			EP 0044969 A1 03-02-1982
US 4331555	A	25-05-1982	AU 7566081 A 08-04-1982
			BR 8106146 A 15-06-1982
			CA 1169200 A1 12-06-1984
			DE 3173513 D1 27-02-1986
			EP 0048984 A2 07-04-1982
			ES 8205824 A1 01-11-1982
			JP S5787413 A 31-05-1982
			US 4331555 A 25-05-1982
FR 1288300	A	24-03-1962	NONE
DE 19528539	A1	06-02-1997	NONE
DE 19949091	A1	26-04-2001	AR 025991 A1 26-12-2002
			AT 242284 T 15-06-2003
			AU 7524400 A 23-04-2001
			BR 0014700 A 18-06-2002
			CA 2387152 A1 19-04-2001
			CN 1379792 A 13-11-2002
			CZ 20021307 A3 13-11-2002
			DE 19949091 A1 26-04-2001
			EP 1228117 A2 07-08-2002
			ES 2200939 T3 16-03-2004
			HU 0203076 A2 28-12-2002
			JP 2003511532 A 25-03-2003
			MY 120635 A 30-11-2005
			PL 355494 A1 04-05-2004
			RU 2277545 C2 10-06-2006
			US 6753402 B1 22-06-2004
			WO 0127185 A2 19-04-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/072117

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G18/42
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G

Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten 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	US 2006/046067 A1 (KLEINEBERG OLAF [DE] ET AL) 2. März 2006 (2006-03-02)	10,11
A	Beispiel Polyester 1	1-9,12,13
A	EP 0 017 060 A1 (BASF AG [DE]) 15. Oktober 1980 (1980-10-15) Seite 13, Zeile 21 Beispiel 3	1-13
A	GB 1 475 541 A (ICI LTD) 1. Juni 1977 (1977-06-01) Beispiel 1	1-13
A	EP 0 044 969 A1 (BASF AG [DE]) 3. Februar 1982 (1982-02-03) Beispiel 1	1-13
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Januar 2014

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/01/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bezard, Stéphane

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/072117

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 331 555 A (BASKENT FEYYAZ O ET AL) 25. Mai 1982 (1982-05-25) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeilen 5-10 Spalte 15, Zeile 66 - Spalte 16, Zeile 6 -----	1-13
A	FR 1 288 300 A (BAYER AG) 24. März 1962 (1962-03-24) Beispiel Polyester A und B -----	1-13
A	DE 195 28 539 A1 (BASF AG [DE]) 6. Februar 1997 (1997-02-06) Beispiele 2-4 -----	1-13
A	DE 199 49 091 A1 (BASF AG [DE]) 26. April 2001 (2001-04-26) Beispiele 1-2 -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/072117

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2006046067	A1	02-03-2006	AT	460444 T	15-03-2010
			DK	1791880 T3	21-06-2010
			EP	1791880 A1	06-06-2007
			ES	2340697 T3	08-06-2010
			US	2006046067 A1	02-03-2006
			WO	2006026670 A1	09-03-2006

EP 0017060	A1	15-10-1980	DE	2910769 A1	02-10-1980
			EP	0017060 A1	15-10-1980

GB 1475541	A	01-06-1977	GB	1475541 A	01-06-1977
			NL	7500964 A	31-07-1975

EP 0044969	A1	03-02-1982	DE	3028501 A1	04-03-1982
			EP	0044969 A1	03-02-1982

US 4331555	A	25-05-1982	AU	7566081 A	08-04-1982
			BR	8106146 A	15-06-1982
			CA	1169200 A1	12-06-1984
			DE	3173513 D1	27-02-1986
			EP	0048984 A2	07-04-1982
			ES	8205824 A1	01-11-1982
			JP	S5787413 A	31-05-1982
			US	4331555 A	25-05-1982

FR 1288300	A	24-03-1962	KEINE		

DE 19528539	A1	06-02-1997	KEINE		

DE 19949091	A1	26-04-2001	AR	025991 A1	26-12-2002
			AT	242284 T	15-06-2003
			AU	7524400 A	23-04-2001
			BR	0014700 A	18-06-2002
			CA	2387152 A1	19-04-2001
			CN	1379792 A	13-11-2002
			CZ	20021307 A3	13-11-2002
			DE	19949091 A1	26-04-2001
			EP	1228117 A2	07-08-2002
			ES	2200939 T3	16-03-2004
			HU	0203076 A2	28-12-2002
			JP	2003511532 A	25-03-2003
			MY	120635 A	30-11-2005
			PL	355494 A1	04-05-2004
			RU	2277545 C2	10-06-2006
			US	6753402 B1	22-06-2004
			WO	0127185 A2	19-04-2001
