

  
**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  <b>C08G 18/48, 18/50, C08J 9/14</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/23017</b></p> <p>(43) Internationales          Veröffentlichungsdatum: 1. August 1996 (01.08.96)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00140</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Januar 1996 (15.01.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:          195 02 578.4 27. Januar 1995 (27.01.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER          AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen          (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DIETRICH, Karl-Werner          [DE/DE]; Am Thelen Siefen 8, D-51519 Odenthal (DE).          DIETRICH, Manfred [DE/DE]; Dresdener Strasse 16, D-          51373 Leverkusen (DE). LAMBERTS, Wilhelm [DE/BR];          Rua Baru, 46, Jardim Cordeiro, 04639-030 São Paulo, SP          (BR). KLÄN, Walter [DE/DE]; August-Kekulé-Strasse 12,          D-51373 Leverkusen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-          SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, MX, US, europäisches          Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT,          LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen          Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen          eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: NOVEL POLYETHER POLYOLS, POLYOL FORMULATION CONTAINING THEM AND THEIR USE IN THE PRODUCTION OF HARD POLYURETHANE FOAMS</p> <p>(54) Bezeichnung: NEUE POLYETHERPOLYOLE, POLYOLFORMULIERUNG ENTHALTEND DIESE POLYETHERPOLYOLE UND DEREN VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON HARTEN POLYURETHANSCHAUMSTOFFEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Polyol formulations containing 40 to 80 % wt. tertiary-amino-group containing polyether polyols with an OH number from 300 to 500, preferably 350 to 420, obtainable by the addition of solely propylene oxide with o-toluylene diamine, containing cyclopentane and/or n and/or i-pentane and/or hydrofluoroalkane as expanding agents, are used for the production of hard polyurethane foams by reaction with organic polyisocyanates, possibly other compounds with at least two hydrogen atoms reactive to isocyanates, possibly in the presence of water and other porior are expanding agents and the usual auxiliaries and additives.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Polyolformulierungen, enthaltend 40 bis 80 Gew.-% von tertiären Aminogruppen aufweisenden Polyetherpolyolen einer OH-Zahl von 300 bis 500, vorzugsweise 350 bis 420, erhältlich durch Anlagerung von ausschließlich Propylenoxid an o-Toluylendiamin, die Cyclopentan und/oder n- und/oder i-Pentan und/oder Hydrofluoralkane als Treibmittel enthalten, werden zur Herstellung von harten Polyurethan-Schaumstoffen durch Umsetzung mit organischen Polyisocyanaten, gegebenenfalls weiteren Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser und weiteren an sich bekannten Treibmitteln sowie üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen verwendet.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

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

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

**Neue Polyetherpolyole, Polyolformulierung enthaltend diese Polyetherpolyole und deren Verwendung zur Herstellung von harten Polyurethanschaumstoffen**

5 Es ist bekannt, PUR-Hartschaumstoffe unter Verwendung von leichtflüchtigen Alkanen und Hydro-Fluor-Alkanen als Treibmittel herzustellen. Hierbei ist man üblicherweise in der Auswahl der Polyole durch die geringe Löslichkeit genannter Treibmittel in den meisten handelsüblichen Polyolen sowie Polyolmischungen eingeschränkt. Zwar gibt es einige Polyoltypen mit guter Löslichkeit; hier sind  
10 insbesondere zu nennen Trimethylolpropan- sowie Ethylendiamin-gestartete Polyether. Bei Trimethylolpropanethern wirkt sich die niedrige Funktionalität nachteilig auf die Formverweilzeit (Aushärtung der erhaltenen Schaumstoffe) aus, während man bei höheren Konzentrationen an Ethylendiamin-gestarteten Polyethern eine zu hohe Eigenaktivität der Schaumstoffformulierung erhält.

15 Es wurde nun gefunden, daß auf o-Toluyldiamin gestartete Propylenoxid-Polyether einerseits Schaumstoffe mit zufriedenstellender Aushärtung ergeben und andererseits auch eine ausreichend niedrige Eigenaktivität besitzen, so daß sie in ausreichender Konzentration der Formulierung zugesetzt werden können, wie sie für die Löslichkeit von Alkanen und Hydro-Fluor-Alkanen notwendig ist.

20 Es hat sich auch gezeigt, daß die o-Toluyldiamin-gestarteten Polyether sich durch eine relativ niedrige Viskosität auszeichnen. Bei den Arbeiten an diesen Polyethern wurde weiterhin festgestellt, daß man relativ niedrig-viskose Polyole erhalten kann, wenn man das Toluyldiamin zunächst mit 3 Mol Propylenoxid umsetzt und anschließend nach Zugabe eines alkalischen Katalysators sowie  
25 weiteren Mengen an Propylenoxid die gewünschte OH-Zahl einstellt.

Man erhält so Polyole, welche harmonisch abgestimmt sind in Löslichkeit gegenüber den erfindungsgemäß zu verwendenden Treibmitteln, Viskosität, Eigenaktivität, Einfluß auf das Fließverhalten der harten Schaumstoffe bzw. einer kurzen Formverweilzeit.

30 Gegenstand der Erfindung sind tert. Aminogruppen aufweisende Polyetherpolyole einer OH-Zahl von 300 bis 500, vorzugsweise 350 bis 420, erhältlich durch Anlagerung von ausschließlich Propylenoxid an o-Toluyldiamin,

ein Verfahren zur Herstellung von derartigen Polyetherpolyolen, dadurch gekennzeichnet, daß o-Toluyldiamin zunächst mit 3 Mol Propylenoxid und anschließend nach Zugabe eines Alkali-Katalysators mit weiteren Mengen an Propylenoxid umgesetzt wird, bis eine OH-Zahl von 300 bis 500, vorzugsweise 350 bis 420, erreicht worden ist, und

eine Polyolformulierung für Polyurethan-Hartschaumstoffe, enthaltend 40 bis 80 Gew.-% der obengenannten tert. Aminogruppen aufweisenden Polyetherpolyole.

Bevorzugt ist

- 10 - eine oben genannte Polyolformulierung, enthaltend zusätzlich Sucrosepolyetherpolyole einer OH-Zahl von 350 bis 500 bzw. enthaltend zusätzlich eine Mischung aus Sucrosepolyetherpolyolen einer OH-Zahl von 350 bis 500 und Phthalsäureesterpolyolen,
- die obengenannte Polyolformulierung, enthaltend Cyclopentan als Treibmittel,
- 15 - die obengenannte Polyolformulierung, enthaltend n- und/oder i-Pentan als Treibmittel und
- die obengenannte Polyolformulierung, enthaltend Hydrofluoralkane wie 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan und/oder 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan als Treibmittel.

20 Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der obengenannten Polyolformulierungen zur Herstellung von harten Polyurethan-Schaumstoffen durch Umsetzung mit organischen Polyisocyanaten, gegebenenfalls weiteren Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser und weiteren an sich bekannten Treibmitteln sowie

25 üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen.

Für die Herstellung von harten Polyurethanschaumstoffen werden erfindungsgemäß verwendet:

1. die obengenannten tert. Aminogruppen aufweisenden Polyetherpolyole einer OH-Zahl von 300 bis 500, vorzugsweise 350 bis 420, erhältlich durch Anlagerung von ausschließlich Propylenoxid an o-Toluyldiamin. Ihre Herstellung erfolgt z.B. so, daß o-Toluyldiamin zunächst mit 3 Mol  
5 Propylenoxid und anschließend nach Zugabe eines Alkali-Katalysators mit weiteren Mengen an Propylenoxid umgesetzt wird, bis eine OH-Zahl von 300 bis 500, vorzugsweise 350 bis 420, erreicht worden ist. Für die Herstellung von harten Polyurethanschaumstoffen werden sie in der Regel als Polyolformulierung, in der sie in der Regel zu 40 bis 80 Gew.-% ent-  
10 halten sind, eingesetzt.

Die Polyolformulierungen enthalten oft zusätzlich Sucrosepolyetherpolyole einer OH-Zahl von 350 bis 500 und/oder Phthalsäureesterpolyole.

Die Polyolformulierungen enthalten ferner Cyclopentan und/oder n- und/oder i-Pentan und/oder Hydrofluoralkane wie 1,1,1,4,4,4-  
15 Hexafluorbutan und/oder 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan als Treibmittel. Anteilmäßig (bis zu 40 Gew.-%) können in der Polyolformulierung auch andere Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 62 bis 10.000, vorzugsweise Polyole wie die an sich bekannten Polyether und Polyester,  
20 sowie Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmittel (vergl. DE-OS 2 832 253, Seiten 11 bis 20) mitverwendet werden.

Ausgangskomponenten für die Herstellung der harten Polyurethanschaumstoffe sind ferner

2. Aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und hetero-  
25 cyclische Polyisocyanate, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562 Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel,



in der

30 n 2 bis 4, vorzugsweise 2 bis 3, und

- Q      einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13 C-Atomen bedeuten,

z.B. solche Polyisocyanate, wie sie in der DE-OS 2 832 253, Seiten 10 bis 11, beschrieben werden.

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

3. Als Treibmittel werden n- und/oder i-Pentan und/oder Cyclopentan und/oder Hydrofluoralkane wie 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan und/oder 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan verwendet.

Als zusätzliche Treibmittel können Wasser und/oder andere leicht flüchtige organische Verbindungen mitverwendet werden.

4. Gegebenenfalls mitverwendet werden weitere an sich bekannte Hilfs- und Zusatzstoffe, wie Katalysatoren, Emulgatoren, Flammschutzmittel und Schaumstabilisatoren.

Als Emulgatoren sind solche auf Basis alkoxilierter Fettsäuren und höherer Alkohole bevorzugt. Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem Polyethersiloxane, speziell wasserlösliche Vertreter, in Frage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß ein Copolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest ver-

bunden ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z.B. in den US-PS 2 834 748, 2 917 480 und 3 629 308 beschrieben. Die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Katalysatoren wie tert.-Amine und/oder metallorganische Verbindungen können mitverwendet werden.

5 Als Flammenschutzmittel sei beispielsweise Trikresylphosphat genannt.

Auch Reaktionsverzögerer, z.B. sauer reagierende Stoffe wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide, ferner Zellregler der an sich bekannten Art wie Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und  
10 Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlammkreide, können mitverwendet werden.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden  
15 oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-  
20 Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 103 bis 113, beschrieben.

#### Durchführung der Erfindung:

Die Reaktionskomponenten werden erfindungsgemäß nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymerverfahren oder dem Semiprepolymerverfahren  
25 zur Umsetzung gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient, z.B. solche, die in der US-PS 2 764 565 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 1966, z.B. auf den Seiten 121 bis 205 beschrieben.

30 Erfindungsgemäß wird in der Regel im Kennzahlbereich von 100 bis 300, vorzugsweise 100 bis 130 gearbeitet.

Bei der Schaumstoffherstellung kann erfindungsgemäß die Verschäumung auch in geschlossenen Formen durchgeführt werden. Dabei wird das Reaktionsgemisch in eine Form eingetragen. Als Formmaterial kommt Metall, z.B. Aluminium, oder Kunststoff, z.B. Epoxidharz, in Frage.

5 In der Form schäumt das schäumfähige Reaktionsgemisch auf und bildet den Formkörper. Die Formverschäumung kann dabei so durchgeführt werden, daß das Formteil an seiner Oberfläche Zellstruktur aufweist. Sie kann aber auch so durchgeführt werden, daß das Formteil eine kompakte Haut und einen zelligen Kern aufweist. Erfindungsgemäß kann man in diesem Zusammenhang so  
10 vorgehen, daß man in die Form so viel schäumfähiges Reaktionsgemisch einträgt, daß der gebildete Schaumstoff die Form gerade ausfüllt. Man kann aber auch so arbeiten, daß man mehr schäumfähiges Reaktionsgemisch in die Form einträgt, als zur Ausfüllung des Forminneren mit Schaumstoff notwendig ist. Im letztgenannten Fall wird somit unter "overcharging" gearbeitet; eine derartige Verfahrensweise ist  
15 z.B. aus den US-PS 3 178 490 und 3 182 104 bekannt.

Bei der Formverschäumung werden vielfach an sich bekannte "äußere Trennmittel", wie Siliconöle, mitverwendet. Man kann aber auch sogenannte "innere Trennmittel", gegebenenfalls im Gemisch mit äußeren Trennmitteln, verwenden, wie sie z.B. aus den DE-OS 2 121 670 und 2 307 589  
20 bekanntgeworden sind.

Vorzugsweise werden erfindungsgemäß Kühl- und Kältegeräte ausgeschäumt.

Selbstverständlich können aber auch Schaumstoffe durch Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten Doppeltransportbandverfahren hergestellt werden.

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

## Ausführungsbeispiele

### **I. Herstellung von o-Toluyldiamin (TDA)/Propylenoxid-polyethern**

#### Beispiel A

In einem für Umsetzungen mit Alkylenoxiden geeigneten 100 l Reaktor werden  
5 19,6 kg o-TDA, das als Nebenprodukt bei der Herstellung von TDA anfallende  
Gemisch aus 2,3- und 3,4-TDA, vorgelegt und nach gründlichem Spülen mit  
Stickstoff bei 110 bis 125°C und 2 bis 3 bar Stickstoff innerhalb von 2 Stunden  
27,9 kg Propylenoxid (3 Mol/Mol TDA) zudosiert. Nach 2 Stunden Nachreaktion  
und Zugabe von 600 g 45 %iger wäßriger Kalilauge werden anschließend 42,5 kg  
10 Propylenoxid zudosiert. Nach einer Nachreaktionszeit von 4 Stunden bei 110 bis  
125°C wird der alkalische Polyether mit Milchsäure neutralisiert. Nach Zugabe  
von 90 g Ionol werden im Vakuum geringe Mengen an leichtflüchtigen Anteilen  
entfernt. Man erhält 90 kg eines Polyethers mit folgenden analytischen Daten:

	OH-Zahl (ESA)	403
15	OH-Zahl (PSA)	362
	$\eta$	31320 mPa.s/25°C

#### Beispiel B

Wie in Beispiel A kommen die gleichen Mengen an TDA und Propylenoxid zum  
Einsatz. Im Gegensatz zu Beispiel A wird der Ansatz jedoch nur mit 400 g  
20 45 %iger wäßriger Kalilauge katalysiert. Neutralisiert wird der Ansatz mit Essig-  
säure. Nach Aufarbeitung erhält man 90 kg eines Polyethers mit folgenden  
analytischen Daten:

	OH-Zahl (ESA)	389
	OH-Zahl (PSA)	356
25	$\eta$	36690 mPa.s/25°C

**Beispiel C** (Vergleich)

In einem 100 l Reaktor werden 19,6 kg o-TDA vorgelegt und nach gründlichem Spülen mit Stickstoff bei 110 bis 125°C und 2 bis 3 bar Stickstoff innerhalb von 2,5 Stunden 32,6 kg Propylenoxid (3,5 Mol/Mol TDA) zudosiert. Nach 2 Stunden  
5 Nachreaktion und Zugabe von 400 g 45 %iger wässriger Kalilauge werden anschließend 37,8 kg Propylenoxid zudosiert. Nach einer Nachreaktionszeit von 4 Stunden bei 110 bis 125°C wird der alkalische Polyether mit Milchsäure neutralisiert. Nach Zugabe von 90 g Ionol werden im Vakuum geringe Mengen an leichtflüchtigen Anteilen entfernt. Man erhält einen Polyether mit folgenden  
10 analytischen Daten:

OH-Zahl (ESA)	398
OH-Zahl (PSA)	380
$\eta$	48750 mPa.s/25°C

Die angegebenen OH-Zahlen sind sowohl nach der Essigsäureanhydrid (ESA)-  
15 Methode als auch nach der Phthalsäure (PSA)-Methode bestimmt worden. Die Differenz der Werte beider Methoden gibt den Gehalt an sekundären NH-Gruppen an.

**II. Herstellung von PUR-Hartschaumstoffen**

(GT = Gewichtsteile)

**20 Beispiel 1**

Polyol-Komponente:

Mischung aus

60 Gew.-Teilen eines erfindungsgemäßen Polyether-Polyols der OH-Zahl (ESA) 403, hergestellt durch Polyaddition von 1,2-Propylenoxid an o-Toluyldiamin  
25 gemäß Beispiel A,  
30 Gew.-Teilen eines Polyether-Polyols der Hydroxylzahl (ESA) 450, hergestellt durch Polyaddition von 1,2-Propylenoxid an ein Gemisch aus Sucrose und Ethylenglykol,

- 10 Gew.-Teilen eines Phthalsäure-Diethylenglykolesterethers der Hydroxylzahl (ESA) 300,  
2 Gew.-Teilen Wasser,  
2 Gew.-Teilen eines Schaumstabilisators auf Silikonbasis (Tegostab® B 8443),  
5 1,2 Gew.-Teilen N,N-Dimethylcyclohexylamin.

Die Polyol-Komponente löst 40 Gew.-Teile Cyclopentan bzw. >40 Gew.-Teile 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan.

Die Polyol-Komponente hat eine Viskosität von 2500 mPa.s bei 25°C.

Das Rumpfpolyol weist eine rechnerische Funktionalität von 3,4 auf.

- 10 Isocyanat-Komponente:  
Polymeres MDI (Roh-MDI), NCO-Gehalt 31,5 Gew.-%.

Herstellung eines PUR-Hartschaumstoffes:

- 100 Gew.-Teile der Polyol-Komponente und 13 Gew.-Teile Cyclopentan werden  
mittels eines Laborrührers (1000 U/min) bei 20°C gemischt. 113 Gew.-Teile dieser  
15 Mischung werden anschließend mit 130 Gew.-Teilen der Isocyanat-Komponente  
verrührt. Eine definierte Menge der Reaktionsmischung wird in eine Form der  
Abmessungen 22 x 22 x 6 cm gegossen und zu einer verdichteten Hartschaum-  
platte aufgeschäumt. Mehrere dieser Formkörper werden hergestellt und nach  
unterschiedlichen Zeiten entformt (Formverweilzeitmessung siehe Fig. 1). Nach  
20 Abkühlung des Formkörpers wird dessen irreversible Quellung bestimmt.

**Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)**

Polyol-Komponente:

Mischung aus

- 5 60 Gew.-Teilen eines Polyether-Polyols der OH-Zahl (ESA) 400, hergestellt durch Polyaddition an 1,2-Propylenoxid an Sucrose
- 30 Gew.-Teilen eines Polyether-Polyols der Hydroxylzahl (ESA) 450, hergestellt durch Polyaddition von 1,2-Propylenoxid an ein Gemisch aus Sucrose und Ethylenglykol,
- 10 10 Gew.-Teilen eines Phthalsäure-Diethylenglykolestereethers der Hydroxylzahl (ESA) 300,
- 2 Gew.-Teilen Wasser,
- 2 Gew.-Teilen eines Schaumstabilisators auf Silikonbasis (Tegostab<sup>®</sup> B 8443),
- 2,6 Gew.-Teilen N,N-Dimethylcyclohexylamin.

- 15 Die Polyol-Komponente löst 11 Gew.-Teile Cyclopentan, bzw. 7 Gew.-Teile 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan.

Die Polyol-Komponente hat eine Viskosität von 2200 mPa.s bei 25°C.

Das Rumpfpolyol weist eine rechnerische Funktionalität von 3,8 auf.

Versuche mit i-Pentan oder n-Pentan als Treibmittel ergaben keine ausreichende Löslichkeit in der Polyol-Komponente.

- 20 Isocyanat-Komponente:  
Polymeres MDI (Roh-MDI), NCO-Gehalt 31,5 Gew.-%

Herstellung eines PUR-Hartschaumstoffes:

- 25 100 Gew.-Teile der Polyol-Komponente und 13 Gew.-Teile Cyclopentan werden mittels eines Laborrührers (1000 U/min) bei 20°C gemischt. 113 Gew.-Teile dieser Mischung werden anschließend mit 130 Gew.-Teilen der Isocyanat-Komponente verrührt. Eine definierte Menge der Reaktionsmischung wird in eine Form der Abmessungen 22 x 22 x 6 cm gegossen und zu einer verdichteten Hartschaumplatte aufgeschäumt. Mehrere dieser Formkörper werden hergestellt und

nach unterschiedlichen Zeiten entformt (Formverweilzeitmessung siehe Fig. 1).  
Nach Auskühlung des Formkörpers wird dessen irreversible Quellung bestimmt.

### **Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)**

Polyol-Komponente:

- 5 Mischung aus  
60 Gew.-Teilen eines Polyether-Polyols der OH-Zahl (ESA) 400, hergestellt durch  
Polyaddition von 1,2-Propylenoxid an Trimethylolpropan,  
30 Gew.-Teilen eines Polyether-Polyols der Hydroxylzahl (ESA) 450, hergestellt  
durch Polyaddition von 1,2-Propylenoxid an ein Gemisch aus Sucrose und  
10 Ethylenglykol,  
10 Gew.-Teilen eines Phthalsäure-Diethylenglykolesterethers der Hydroxylzahl  
(ESA) 300,  
2 Gew.-Teilen Wasser,  
2 Gew.-Teilen eines Schaumstabilisators auf Silikonbasis (Tegostab<sup>®</sup> B 8443),  
15 2,6 Gew.-Teilen N,N-Dimethylcyclohexylamin.

Die Polyol-Komponente löst 29 Gew.-Teile Cyclopentan, bzw. 18 Gew.-Teile  
1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan.

Die Polyol-Komponente hat eine Viskosität von 500 mPa.s bei 25°C.

Das Rumpfpolyol weist eine rechnerische Funktionalität von 2,8 auf.

- 20 Versuche mit i-Pentan und n-Pentan als Treibmittel ergaben keine ausreichende  
Löslichkeit in der Polyol-Komponente.

Isocyanat-Komponente:

Polymeres MDI (Roh-MDI), NCO-Gehalt 31,5 Gew.-%.

Herstellung eines PUR-Hartschaumstoffes:

100 Gew.-Teile der Polyol-Komponente und 13 Gew.-Teile Cyclopentan werden  
mittels eines Laborrührers (1000 U/min) bei 20°C gemischt. 113 Gew.-Teile dieser  
5 Mischung werden anschließend mit 130 Gew.-Teilen der Isocyanat-Komponente  
verrührt. Eine definierte Menge der Reaktionsmischung wird in eine Form der  
Abmessungen 22 x 22 x 6 cm gegossen und zu einer verdichteten  
Hartschaumplatte aufgeschäumt. Mehrere dieser Formkörper werden hergestellt  
und nach unterschiedlichen Zeiten entformt (Formverweilzeitmessung  
siehe Fig. 1). Nach Auskühlung des Formkörpers wird dessen irreversible  
10 Quellung bestimmt.

Die Resultate der Formverweilzeitmessung für die Beispiele 1 bis 3 (siehe Fig. 1)  
zeigen folgendes Ergebnis:

15 Während für die Formulierung Beispiel 1 auf Basis des erfindungsgemäßen  
o-Toluyldiamin-Propylenoxid-Polyethers nur geringe Quellwerte gefunden  
werden, weisen die Formulierungen der Beispiele 2 und 3 deutlich höhere  
Quellwerte auf.

**Patentansprüche**

1. Tertiäre Aminogruppen aufweisende Polyetherpolyole einer OH-Zahl von 300 bis 500, vorzugsweise 350 bis 420, erhältlich durch Anlagerung von ausschließlich Propylenoxid an o-Toluyldiamin.
- 5 2. Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß o-Toluyldiamin zunächst mit 3 Mol Propylenoxid und anschließend nach Zugabe eines Alkali-Katalysators mit weiteren Mengen an Propylenoxid umgesetzt wird, bis eine OH-Zahl von 300 bis 500, vorzugsweise 350 bis 420, erreicht worden ist.
- 10 3. Polyolformulierung für Polyurethan-Hartschaumstoffe, enthaltend 40 bis 80 Gew.-% der tertiären Aminogruppen aufweisenden Polyetherpolyole nach Anspruch 1.
4. Polyolformulierung gemäß Anspruch 3, enthaltend zusätzlich Sucrosepolyetherpolyole einer OH-Zahl von 350 bis 500.
- 15 5. Polyolformulierung gemäß Anspruch 3, enthaltend zusätzlich eine Mischung aus Sucrosepolyetherpolyolen einer OH-Zahl von 350 bis 500 und Phthalsäureesterpolyolen.
6. Polyolformulierung gemäß Anspruch 3 bis 5, enthaltend Cyclopentan als Treibmittel.
- 20 7. Polyolformulierung gemäß Anspruch 3 bis 5, enthaltend n- und/oder i-Pentan als Treibmittel.
8. Polyolformulierung gemäß Anspruch 3 bis 5, enthaltend Hydrofluoralkane als Treibmittel.
- 25 9. Polyolformulierung gemäß Anspruch 3 bis 5 und 8, enthaltend 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan und/oder 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan als Treibmittel.

10. Verwendung der Polyolformulierung gemäß Anspruch 3 bis 9 zur Herstellung von harten Polyurethan-Schaumstoffen durch Umsetzung mit organischen Polyisocyanaten, gegebenenfalls weiteren Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser und weiteren an sich bekannten Treibmitteln sowie üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen.
- 5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No  
PCT/EP 96/00140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08G18/48 C08G18/50 C08J9/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08G C08J

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

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,5 260 347 (BASF CORP.) 9 November 1993 see column 2, line 24 - column 2, line 44 see column 3, line 12 - column 3, line 14 see column 4, line 11 - column 4, line 16 see examples 11-24 see claim 2	1-3,10
A	---	
A	EP,A,0 495 134 (HITACHI) 22 July 1992 see page 2, line 37 - page 3, line 9 see page 4, line 32 - page 4, line 36 see table 1 see claim 2	1-10
A	---	
A	EP,A,0 293 060 (HITACHI) 30 November 1988 see page 1, line 39 - page 1, line 48 see page 4, line 6 - page 4, line 11 see table 1	1-10
	---	
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

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

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 April 1996

Date of mailing of the international search report

05.06.96

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Heidenhain, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Patent Application No  
PCT/EP 96/00140

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 374 628 (MOBAY) 27 June 1990 see page 2, line 32 - page 2, line 40 see page 3, line 37 - page 3, line 43 -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Appl. Application No

PCT/EP 96/00140

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5260347	09-11-93	CA-A- 2105408	05-06-94
		EP-A- 0600351	08-06-94
		US-A- 5258418	02-11-93
-----			
EP-A-495134	22-07-92	DE-D- 69106684	23-02-95
		DE-T- 69106684	29-06-95
-----			
EP-A-293060	30-11-88	JP-A- 63295619	02-12-88
		JP-A- 1036616	07-02-89
		JP-B- 7033426	12-04-95
		US-E- RE33290	07-08-90
-----			
EP-A-374628	27-06-90	US-A- 4904707	27-02-90
		CA-A- 2004208	21-06-90
		JP-A- 2225514	07-09-90
		US-A- 4970018	13-11-90
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 96/00140

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 6 C08G18/48 C08G18/50 C08J9/14

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 6 C08G C08J

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)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,5 260 347 (BASF CORP.) 9.November 1993 siehe Spalte 2, Zeile 24 - Spalte 2, Zeile 44 siehe Spalte 3, Zeile 12 - Spalte 3, Zeile 14 siehe Spalte 4, Zeile 11 - Spalte 4, Zeile 16 siehe Beispiele 11-24 siehe Anspruch 2	1-3,10
A	EP,A,0 495 134 (HITACHI) 22.Juli 1992 siehe Seite 2, Zeile 37 - Seite 3, Zeile 9 siehe Seite 4, Zeile 32 - Seite 4, Zeile 36 siehe Tabelle 1 siehe Anspruch 2	1-10
	-/-	



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\* älteres Dokument, 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen 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  <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">30.April 1996</p>	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts  <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">0 5. 06. 96</p>
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patendaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Heidenhain, R</p>

1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 96/00140

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP,A,0 293 060 (HITACHI) 30.November 1988                      siehe Seite 1, Zeile 39 - Seite 1, Zeile 48                      siehe Seite 4, Zeile 6 - Seite 4, Zeile 11                      siehe Tabelle 1</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-10
A	<p>EP,A,0 374 628 (MOBAY) 27.Juni 1990                      siehe Seite 2, Zeile 32 - Seite 2, Zeile 40                      siehe Seite 3, Zeile 37 - Seite 3, Zeile 43</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00140

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-5260347	09-11-93	CA-A- 2105408	05-06-94
		EP-A- 0600351	08-06-94
		US-A- 5258418	02-11-93
-----			
EP-A-495134	22-07-92	DE-D- 69106684	23-02-95
		DE-T- 69106684	29-06-95
-----			
EP-A-293060	30-11-88	JP-A- 63295619	02-12-88
		JP-A- 1036616	07-02-89
		JP-B- 7033426	12-04-95
		US-E- RE33290	07-08-90
-----			
EP-A-374628	27-06-90	US-A- 4904707	27-02-90
		CA-A- 2004208	21-06-90
		JP-A- 2225514	07-09-90
		US-A- 4970018	13-11-90
-----			