

(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

21. Juni 2012 (21.06.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2012/080185 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/00 (2006.01) C09J 5/08 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01) E04B 1/74 (2006.01)

C08J 9/02 (2006.01) F16L 59/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/072481

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. Dezember 2011 (12.12.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2010 063 104.3

15. Dezember 2010 (15.12.2010)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEGENER, Dirk [DE/DE]; Rubensstr. 18, 40789 Monheim (DE). REITER, Stephan [DE/DE]; Albrecht-Dürer-Str. 6, 40764 Langenfeld (DE). RASSELNBERG, Harald [DE/DE]; Hubertusstr. 2, 41541 Dormagen (DE). SCHORNSTEIN, Marcel [DE/DE]; Venloer Str. 192, 41462 Neuss (DE). ARNTZ, Hans-Detlef [DE/DE]; Fliederweg 33, 53797 Lohmar (DE). BRÜNING, Dirk [DE/DE]; Rilkestr. 2, 51377 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER MATERIALSCIENCE AG; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: FOAMS OF HIGH THERMAL STABILITY

(54) Bezeichnung : HOCHTEMPERATURBESTÄNDIGE SCHAUMSTOFFE

(57) Abstract: The invention relates to foams of high thermal stability, to the production thereof from organic polyisocyanates and polyepoxides, and to the use of the foams.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft hochtemperaturbeständige Schaumstoffe, deren Herstellung aus organischen Polyisocyanaten und Polyepoxiden sowie die Verwendung der Schaumstoffe.



WO 2012/080185 A1

Hochtemperaturbeständige Schaumstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft hochtemperaturbeständige Schaumstoffe und deren Herstellung durch Umsetzung von Reaktionsgemischen (= A-Zustand) aus organischen Polyisocyanaten und organischen Polyepoxiden durch Zugabe von Treibmitteln und die Isocyanat/Epoxid-Reaktion
5 beschleunigenden Katalysatoren in den endgültigen geschäumten nicht mehr schmelzbaren C-Zustand sowie deren Verwendung.

Die Reaktionsgemische (= A-Zustand) aus organischen Polyisocyanaten und organischen Polyepoxiden können gemäß dem Stand der Technik durch alkylierend wirkende Stopper stabilisiert werden. Auch können die organischen Polyisocyanate vor dem Vermischen mit
10 organischen Polyepoxiden durch Zugabe von Katalysatoren und Stoppern zu einem Isocyanuratgruppen aufweisenden Zwischenprodukt umgesetzt werden. Die Umsetzung der organischen Polyisocyanate zu einem Isocyanuratgruppen aufweisenden Zwischenprodukt kann auch nach dem Vermischen mit den organischen Polyepoxiden erfolgen. In diesem Fall werden die hochtemperaturbeständigen Schaumstoffe durch Umsetzung von Reaktionsgemischen (= A-
15 Zustand) aus organischen Polyisocyanaten, organischen Polyepoxiden, Katalysatoren und Stoppern zu einem intermediären lagerstabilen höherviskosen B-Zustand und der Umsetzung dieses höherviskosen B-Zustandes durch Zugabe von Treibmitteln und einem die Isocyanat/Epoxid-Reaktion spontan beschleunigenden Katalysator in den endgültigen geschäumten nicht mehr schmelzbaren C-Zustand erhalten.

20 Nach DE 39 38 062 A1 gelingt die Herstellung von hochtemperaturbeständigen Schaumstoffen durch Umsetzung von Reaktionsgemischen (= A-Zustand) aus organischen Polyisocyanaten, organischen Polyepoxiden, Katalysatoren und Stoppern zu einem intermediären lagerstabilen höherviskosen B-Zustand und der Umsetzung dieses höherviskosen B-Zustandes durch Zugabe von chemischen und/oder physikalischen Treibmitteln und einem die Isocyanat/Epoxid-Reaktion
25 beschleunigenden Katalysator ohne Wärmezufuhr in den endgültigen geschäumten nicht mehr schmelzbaren C-Zustand. Es wird angeführt, dass es äußerst überraschend und für Fachleute nicht vorhersehbar war, dass nach dieser Verfahrensweise hochtemperaturbeständige Schaumstoffe erhalten werden können, und zwar unter Verwendung von verschiedensten Treibmitteln. Als chemische Treibmittel werden Wasser und Phosphorinnoxid genannt, als physikalische Treibmittel
30 leicht siedende, inerte, organische Flüssigkeiten wie Pentan, Butan, Hexan und Fluorchlorkohlenwasserstoffe.

Gemäß EP-A-0 272 563 gelingt die zweistufige Herstellung von Formkörpern durch Umsetzung eines lagerstabilen B-Zustandes durch Zugabe von latenten, durch Wärme aktivierbaren Katalysatoren. In dieser Veröffentlichung findet sich der Hinweis, dass es denkbar wäre, die im B-
35 Zustand befindlichen Harze in Kombination mit Treibmitteln zur Herstellung von Schaumstoffen

zu verwenden. Es findet sich aber kein Hinweis darauf, in welcher Form die Verschäumung vorgenommen werden soll und welche Treibmittel eingesetzt werden sollen.

Aus EP-A-0 296 052 geht hervor, dass man hochtemperaturbeständige Schaumstoffe aus Mischungen von Diisocyanaten und Bisepoxiden in Gegenwart von porösen, expandierten oder dispergierten Materialien erhalten kann. Ohne den Zusatz von porösen Partikeln lassen sich die
5 angegebenen Ausgangsmischungen nicht zu einem Schaumstoff verarbeiten.

Nach EP 0 331 996 können lagerstabile Isocyanat-Epoxid-Gemische hergestellt werden. Diese Reaktionsharzmischungen sind u.a. zur Herstellung von Elektroisolierstoffen, Transformatoren, Kondensatoren oder Konstruktionswerkstoffen geeignet. Es wird angeführt, dass im Falle der
10 Verarbeitung der Gemische in Kombination mit Treibmitteln auch die Herstellung von Schaumstoffen hoher Wärmeformbeständigkeit denkbar wäre. Es findet sich aber kein Hinweis, unter welchen Bedingungen und mit welchen Treibmitteln die Verschäumung vorgenommen werden soll.

In US 4,699,931 wird die Herstellung von Oxazolidinonstrukturen enthaltenden Isocyanuratschäumen durch Reaktion von Polyisocyanaten mit Polyepoxiden unter Mitverwendung von Katalysatoren, Treibmitteln und oberflächenaktiven Substanzen beschrieben. Zur Herstellung der Schäume werden Wasser oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Difluorchlormethan, Trichlorfluormethan, Dichlordifluormethan, Chlortrifluormethan, Trichlortrifluorethan, Dichlorfluorethan, Difluortrichlorethan, Tribromchlorfluorbutan und Methylenchlorid und
15 20 Mischungen daraus beschrieben.

In US 3 793 236 werden Oxazolidinonstrukturen enthaltende Isocyanuratschäume offenbart, die aus Oxazolidinon-Gruppen aufweisenden Prepolymeren hergestellt werden. Zur Herstellung der Schäume werden anorganische Treibmittel, wie z.B. Wasser und Borsäure, beschrieben, Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Pentan, Hexan und Heptan, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Trichlorfluormethan, und reaktive organische Treibmittel, wie z.B. Nitroalkane, Aldoxime, Säureamide, enolisierbare Carbonylverbindungen und Nitroharnstoff..
25

In US 3 849 349 werden mit Polyol modifizierte Oxazolidinonstrukturen enthaltende Isocyanuratschäume beschrieben, die im Gegensatz zu dem in US 3 793 236 beschriebenen Verfahren nach dem one-shot-Verfahren direkt aus Polyisocyanat, Polyepoxid und Polyol hergestellt werden. Die beschriebenen Treibmittel entsprechen den in US 3 793 236 offenbarten Treibmitteln.
30

In US 4 129 695 wird die Herstellung von Schäumen aus Polyisocyanaten und Polyepoxiden beschrieben, wobei die Schäume Oxazolidinon- und Carbodiimid-Gruppen aufweisen. Bei der Umsetzung von Isocyanat-Gruppen zu Carbodiimid-Strukturen wird CO₂ freigesetzt, das als

Treibmittel dient. Als mögliche zusätzliche Treibmittel werden Wasser, Butan, Pentan, Trifluorchlormethan, Dichlordifluormethan und Chlorfluorethane genannt.

5 Gemäß US 3 242 108 gelingt die Herstellung von Schäumen aus Polyisocyanaten, Polyepoxiden und Komponenten mit aktiven H-Atomen. Als Treibmittel werden Wasser und niedrig siedende Lösungsmittel, wie z.B. Benzol, Toluol, Aceton, Ethylether, Butylacetat, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Hexan und Styrol beschrieben. Als Treibmittel können auch solche eingesetzt werden, die sich in der Hitze unter Gasentwicklung zersetzen, wie z.B. Ammoniumcarbonat, Natriumbicarbonat, N,N'-Dimethyl-N,N'-dinitrosoterephthalamid, para,para'-Oxybis(benzol-sulfonylhydrazid), Azodicarbonamid, Benzolsulfonylhydrazid, Diazoaminobenzol, Azodiisobutyronitril, 10 Dinitrosopentamethylentetramin und para-tert.-Butylbenzoylazid.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, hochtemperaturbeständige Schaumstoffe mit sehr guten mechanischen Eigenschaften zur Verfügung zu stellen, die in einfacher Verfahrensweise herstellbar sind, so dass sie in einer industriellen Fertigung in kurzen Formbelegungszeiten produziert werden können.

15 Wie im Stand der Technik beschrieben, haben Treibmittel keinen herausragenden Einfluß auf die Qualität der damit hergestellten hochtemperaturbeständigen Schaumstoffe. Insbesondere wird in DE 39 38 062 A1 ausgeführt, dass nach der in dieser Schrift beschriebenen Verfahrensweise hochtemperaturbeständige Schaumstoffe erhalten werden können, und zwar gleichermaßen mit sehr unterschiedlichen Treibmitteln.

20 Es war daher äußerst überraschend und nicht vorhersehbar, dass mit der Verwendung von Ameisensäure als Treibmittel hochtemperaturbeständige Schaumstoffe erhalten werden können, deren mechanische Eigenschaften diejenigen der nach dem Stand der Technik hergestellten Schäume deutlich übertreffen.

25 Mit Ameisensäure können hochtemperaturstabile Schäume mit niedrigen Rohdichten, erstaunlich geringer Sprödigkeit und hoher Druckfestigkeit hergestellt werden. Dies ist völlig überraschend, da zum Einen Ameisensäure wie beispielsweise auch Wasser als Treibmittel zur Bildung von Harnstoff-Gruppen führt, die wiederum bekanntermaßen zur Versprödung des Materials führen. Zum Anderen sollte Ameisensäure aufgrund des intrinsischen Säure-Charakters die üblicherweise eingesetzten Amin-Katalysatoren blockieren. Überraschenderweise wurde aber genau das 30 Gegenteil gefunden, nämlich ein optimales Verhältnis der Geschwindigkeiten von Schäum- und Vernetzungsreaktion.

Gegenstand der Erfindung sind hochtemperaturbeständige Schaumstoffe erhältlich durch Umsetzung von

- 4 -

- a) mindestens einem organischen Polyisocyanat mit
- b) mindestens einer, mindestens zwei Epoxidgruppen aufweisenden organischen Verbindung in einer solchen Menge, die einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu Epoxidgruppen von 1,2 : 1 bis 500 : 1 entspricht,
- 5 e) gegebenenfalls in Gegenwart von Hilfs- und Zusatzstoffen

dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von Ameisensäure als Treibmittel und gegebenenfalls weiteren chemischen und/oder physikalischen Treibmitteln T) und einem die Isocyanat/Epoxid-Reaktion beschleunigenden Katalysator f) erfolgt.

Besonders bevorzugt erfolgt die Umsetzung in Gegenwart

- 10 d) eines Stabilisators aus der Gruppe bestehend aus organischen Sulfonsäureestern, Methyljodid, Dimethylsulfat, Benzolsulfonsäureanhydrid, Benzolsulfonsäurechlorid, Benzolsulfonsäure, Trimethylsilyltrifluormethansulfonat, dem Reaktionsprodukt der Umsetzung von Benzol-sulfonsäure mit Epoxiden sowie Mischungen daraus.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen
15 hochtemperaturbeständigen Schaumstoffe durch Umsetzung von

- a) mindestens einem organischen Polyisocyanat mit
- b) mindestens einer, mindestens zwei Epoxidgruppen aufweisenden organischen Verbindung in einer solchen Menge, die einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu Epoxidgruppen von 1,2 : 1 bis 500 : 1 entspricht,
- 20 e) gegebenenfalls in Gegenwart von Hilfs- und Zusatzstoffen

dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von Ameisensäure als Treibmittel und gegebenenfalls weiteren chemischen und/oder physikalischen Treibmitteln T) und einem die Isocyanat/Epoxid-Reaktion beschleunigenden Katalysator f) unter Aufschäumen durchgeführt wird.

- 25 Besonders bevorzugt wird das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen hochtemperaturbeständigen Schaumstoffe so durchgeführt, dass die Umsetzung in Gegenwart

d) eines Stabilisators aus der Gruppe bestehend aus organischen Sulfonsäureestern, Methyljodid, Dimethylsulfat, Benzolsulfonsäureanhydrid, Benzolsulfonsäurechlorid, Benzolsulfonsäure, Trimethylsilyltrifluormethansulfonat, dem Reaktionsprodukt der

- 5 -

Umsetzung von Benzol-sulfonsäure mit Epoxiden sowie Mischungen daraus durchgeführt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen hochtemperaturbeständigen Schaumstoffe durch

5 (i) Reaktion von

a) mindestens einem organischen Polyisocyanat in Gegenwart

c) eines tertiären Amins als Katalysator zu einem Isocyanuratgruppen aufweisenden Zwischenprodukt, und

10 (ii) Abbruch der Reaktion unter Schritt (i) bei einer Umsetzung von maximal 60% der Isocyanatgruppen des Isocyanates a) durch Zugabe einer der Aminmenge c) mindestens äquivalenten Menge

15 d) eines Stabilisators aus der Gruppe bestehend aus organischen Sulfonsäureestern, Methyljodid, Dimethylsulfat, Benzolsulfonsäureanhydrid, Benzolsulfonsäurechlorid, Benzolsulfonsäure, Trimethylsilyltrifluormethansulfonat, dem Reaktionsprodukt der Umsetzung von Benzol-sulfonsäure mit Epoxiden sowie Mischungen daraus und

(iii) Mischen des unter (ii) erhaltenen Produktes mit

20 b) mindestens einer, mindestens zwei Epoxidgruppen aufweisenden organischen Verbindung in einer solchen Menge, die einem Äquivalentverhältnis von anfänglich eingesetzten Isocyanatgruppen zu Epoxidgruppen von 1,2 : 1 bis 500 : 1 entspricht, e) gegebenenfalls in Gegenwart von Hilfs- und Zusatzstoffen durchgeführt, wobei

die unter (iii) erhaltene Mischung durch

(iv) Zugabe von Ameisensäure als Treibmittel und gegebenenfalls weiteren chemischen und/oder physikalischen Treibmitteln T) und einem die Isocyanat/Epoxid-Reaktion beschleunigenden Katalysator f) unter Aufschäumen in den geschäumten Zustand überführt wird.

25 In einer besonderen Ausführungsform wird das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen hochtemperaturbeständigen Schaumstoffe durch

(i) Mischen von

a) mindestens einem organischen Polyisocyanat und

- 6 -

b) mindestens einer, mindestens zwei Epoxidgruppen aufweisenden organischen Verbindung in einer solchen Menge, die einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu Epoxidgruppen von 1,2 : 1 bis 500 : 1 entspricht,

(ii) Reaktion der Mischung durch Zugabe

5 c) eines tertiärenamins als Katalysator zu einem Zwischenprodukt, und

(iii) Abbruch der Reaktion bei einer Umsetzung von maximal 60% der Isocyanatgruppen des Isocyanates a) durch Zugabe einer der Aminmenge c) mindestens äquivalenten Menge

10 d) eines Stabilisators aus der Gruppe bestehend aus organischen Sulfonsäureestern, Methyljodid, Dimethylsulfat, Benzolsulfonsäureanhydrid, Benzolsulfonsäurechlorid, Benzolsulfonsäure, Trimethylsilyltrifluormethansulfonat, dem Reaktionsprodukt der Umsetzung von Benzol-sulfonsäure mit Epoxiden sowie Mischungen daraus, so dass ein intermediärer stabiler B-Zustand des Viskositätsbereichs von 1500 bis 20000 mPas bei 25°C erhalten wird,

e) gegebenenfalls in Gegenwart von Hilfs- und Zusatzstoffen, wobei

15 die unter (iii) erhaltene Mischung durch

(iv) Zugabe von Ameisensäure als Treibmittel und gegebenenfalls weiteren chemischen und/oder physikalischen Treibmitteln T) und einem die Isocyanat/Epoxid-Reaktion beschleunigenden Katalysator f) unter Aufschäumen in den geschäumten Zustand überführt wird.

Besonders bevorzugt wird Ameisensäure als alleiniges Treibmittel eingesetzt.

20 Nach dem Aufschäumen in den geschäumten Zustand kann vorzugsweise eine nachträgliche Temperaturbehandlung zwischen 70 und 250°C durchgeführt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen hochtemperaturbeständigen Schaumstoffe, gegebenenfalls nach Temperung, als Füllschaum für Hohlräume, als Füllschaum zur Elektroisolierung, als Kern von Sandwich-Konstruktionen, zur
25 Herstellung von Konstruktionsmaterialien für Innen- und Außenanwendungen jeglicher Art, zur Herstellung von Konstruktionsmaterialien für den Fahrzeug-, Schiff-, Flugzeug- und Raketenbau, zur Herstellung von Flugzeuginnen- und -außenbauteilen, zur Herstellung von Dämmmaterialien jeglicher Art, zur Herstellung von Dämmplatten, Rohr- und Behälterisolierungen, zur Herstellung von schallabsorbierenden Materialien, zum Einsatz in Motorräumen, zur Herstellung von
30 Schleifscheiben und zur Herstellung von Hochtemperaturisolierungen und schwer entflammbaren Isolierungen.

- 7 -

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der schaumfähigen Mischungen vor dem Ende der Verschäumung zum erfindungsgemäßen hochtemperaturbeständigen Schaumstoff zum Verkleben von Substraten, zum Verkleben von Stahl- und Kupferblechen, Kunststoffplatten und Polybutylenterephthalat-Platten.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Hohlräume, Elektroisolierungen, Kerne von Sandwich-Konstruktionen, Sandwich-Konstruktionen, Konstruktionsmaterialien für Innen- und Außenanwendungen jeglicher Art, Konstruktionsmaterialien für den Fahrzeug-, Schiff-, Flugzeug- und Raketenbau, Flugzeuginnen- und -außenbauteile, Dämmaterialien jeglicher Art, Dämmplatten, Rohr- und Behälterisolierungen, schallabsorbierende Materialien, Dämm- und Isoliermaterialien in
- 10 Motorräumen, Schleifscheiben, Hochtemperaturisolierungen und schwer entflammbare Isolierungen, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie die erfindungsgemäßen hochtemperaturbeständigen Schaumstoffe enthalten oder aus ihnen bestehen.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verklebungen von Substraten, Verklebungen von Stahl- und Kupferblechen, Kunststoffplatten und Polybutylenterephthalat-Platten, welche dadurch
- 15 gekennzeichnet sind, dass sie die erfindungsgemäßen hochtemperaturbeständigen Schaumstoffe enthalten oder aus ihnen bestehen.

- Bei der Isocyanatkomponente a) handelt es sich um beliebige organische Polyisocyanate der aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Art. Geeignet sind beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate, wie sie z.B. von
- 20 W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel



in der

$$n = 2-4, \text{ vorzugsweise } 2,$$

- 25 und

- Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2-18, vorzugsweise 6-10 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6-15, vorzugsweise 6-13 C-Atomen, oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8-15, vorzugsweise 8-13 C-Atomen, bedeuten, z.B. Ethylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethyldiisocyanat, 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren.
- 30 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (DE-Auslegeschrift 1

202 785, US-Patentschrift 3 401 190), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylendiisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie
5 beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat.

Ferner kommen beispielsweise erfindungsgemäß in Frage: Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanat, Polyphenyl-polymethylenpolyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten werden (GB 874 430 und GB 848 671), m- und p-
10 Isocyanatophenylsulfonyl-isocyanate (US 3 454 606), perchlorierte Arylpolyisocyanate, (US 3 277 138), Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate (US 3 152 162), Norbornan-Diisocyanate (US 3 492 330), Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, (GB 994 890), Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, (US 3 001 973), Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, (US 3 394 164 und 3 644 457), acylierte Harnstoffgruppen aufweisende
15 Polyisocyanate (DE-PS 1 230 778), Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, (US 3 124 605, 3 201 372 und 3 124 605), durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate (US 3 654 106), Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, (US 3 567 763), Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen (DE-PS 1 072 385) und polymere Fettsäureester enthaltende Polyisocyanate (US 3 455 883).

20 Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden, Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.

Bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B. das 2,4- und
25 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren ("TDI"), insbesondere Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate, 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
30 Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenyl-methandiisocyanat ableiten.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung eines Isomeren- und/oder Homologengemisches von Polyisocyanaten der Diphenylmethan-Reihe mit einem Gehalt an 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan von mehr als 20 Gew.-%.

- Es handelt sich hierbei um Polyisocyanatgemische der Diphenylmethanreihe mit einem Gehalt an 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan von mehr als 20 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 70 Gew.-%. Neben dieser 2,4'-Isomeren enthält die besonders bevorzugte Polyisocyanat-Komponente im allgemeinen weitere isomere bzw. homologe Polyisocyanate der Diphenylmethanreihe. Dies bedeutet, daß es sich bei der besonders bevorzugten Polyisocyanat-Komponente im allgemeinen entweder um Gemische aus 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan mit 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und gegebenenfalls 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgemisch an 2,2'-Diisocyanat-diphenylmethan, oder aber um Gemische dieser Isomeren mit höherkernigen Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten handelt. In den letztgenannten Gemischen liegt im allgemeinen ein Gehalt von 10 bis zu 60 Gew.-% bezogen auf Gesamtgemisch an derartigen höherkernigen Polyisocyanaten vor. Das erstgenannte als bevorzugt einzusetzende Polyisocyanat-Komponente geeignete an 2,4'-Isomeren angereicherte Diisocyanatgemisch kann beispielsweise durch Abdestillieren eines Diisocyanatgemischs der angegebenen Zusammensetzung aus einem Polyisocyanat-Gemisch erhalten werden, wie es durch Phosgenierung von Anilin-Formaldehyd-Kondensaten entsteht. Das ebenfalls besonders bevorzugt geeignete, höherkernige Polyisocyanate enthaltende Gemisch kann beispielsweise durch Rückvermischen des zuletzt genannten Destillationsproduktes mit an 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan verarmten Phosgenierungsprodukt beispielsweise gemäß DE-AS 1 923 214 erhalten werden. Es ist auch möglich, ein derartiges Gemisch, d.h. ein Polyisocyanatgemisch, dessen Gehalt an 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan den gemachten Angaben entspricht, direkt durch entsprechende Steuerung der Anilin/Formaldehyd-Kondensation zu erhalten. Die US-PS 3 277 173 beschreibt beispielsweise einen Weg zu Polyamingemischen der Diphenylmethanreihe mit einem hohen Gehalt an 2,4'-Diaminodiphenylmethan. Durch Phosgenierung dieser an 2,4'-Diaminodiphenylmethan reichen Kondensate können dann direkt die besonders bevorzugt einsetzbaren Polyisocyanate erhalten werden. Auch in der DE-OS 1 937 685 sowie in der US-PS 3 362 979 werden Wege zu derartigen Polyisocyanatgemischen gewiesen. Auch in den besonders bevorzugt geeigneten Polyisocyanatgemischen, welche höherkernige Polyisocyanate der Diphenylmethanreihe enthalten, liegt der Gehalt an 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan oberhalb 20 Gew.-% bezogen auf Gesamtgemisch.
- Bei der Epoxidgruppen enthaltenden Komponente b) handelt es sich um beliebige, mindestens zwei Epoxidgruppen aufweisende aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder heterocyclische Verbindungen. Die bevorzugten als Komponente b) geeigneten Epoxide weisen pro Molekül 2 bis 4, vorzugsweise 2 Epoxidgruppen und ein Epoxidäquivalentgewicht von 90 bis 500 g/eq, vorzugsweise 170 bis 220 g/eq auf.
- Geeignete Polyepoxide sind beispielsweise Polyglycidylether mehrwertiger Phenole, beispielsweise von Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan

- (Bisphenol A), von 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylmethan, von 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan (Bisphenol F), 4,4'-Dihydroxydiphenylcyclohexan, von 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylpropan, von 4,4'-Dihydroxydiphenyl, aus 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (Bisphenol S), von Tris-(4-hydroxyphenyl)-methan, den Chlorierungs- und Bromierungsprodukten der vorstehend
- 5 genannten Diphenole, von Novolacken (d.h. aus Umsetzungsprodukten von ein- oder mehrwertigen Phenolen mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, in Gegenwart saurer Katalysatoren), von Diphenolen, die durch Veresterung von 2 Mol des Natriumsalzes einer aromatischen Oxycarbonsäure mit einem Mol eines Dihalogenalkans oder Dihalogendialkylesters erhalten wurden (vgl. britisches Patent 1 017 612) oder von Polyphenolen, die durch Kondensation von
- 10 Phenolen und langkettigen, mindestens zwei Halogenatome enthaltenden Halogenparaffinen erhalten wurden (vgl. GB-PS 1 024 288). Weiterhin seien genannt: Polyepoxidverbindungen auf der Basis von aromatischen Aminen und Epichlorhydrin, z.B. N-Di-(2,3-epoxypropyl)-anilin, N,N'-Dimethyl-N,N'-diepoxypropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, N,N-Diepoxypropyl-4-amino-phenylglycidether (vgl. GB-PS 772 830 und 816 923).
- 15 Außerdem kommen in Frage: Glycidylester mehrwertiger aromatischer, aliphatischer und cycloaliphatischer Carbonsäuren, beispielsweise Phthalsäurediglycidylester, Isophthalsäurediglycidylester, Terephthalsäurediglycidylester, Adipinsäurediglycidylester und Glycidylester von Umsetzungsprodukten aus 1 Mol eines aromatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäureanhydrids und 1/2 Mol eines Diols bzw. 1/n Mol eines Polyols mit n Hydroxylgruppen oder
- 20 Hexahydrophthalsäurediglycidylester, die gegebenenfalls mit Methylgruppen substituiert sein können.
- Glycidylether mehrwertiger Alkohole, beispielsweise von 1,4-Butandiol (Araldite® DY-D, Huntsman), 1,4-Butendiol, Glycerin, Trimethylolpropan (Araldite® DY-T/CH, Huntsman), Pentaerythrit und Polyethylenglykol können ebenfalls verwendet werden. Von weiterem Interesse
- 25 sind Triglycidylisocyanurat, N,N'-Diepoxypropyloxyamid, Polyglycidylthioether aus mehrwertigen Thiolen, wie beispielsweise aus Bismercaptomethylbenzol, Diglycidyltrimethylentrisulfon, Polyglycidylether auf Basis von Hydantoinen.
- Schließlich können auch Epoxidierungsprodukte von mehrfach ungesättigten Verbindungen eingesetzt werden, wie vegetabilischen Ölen und deren Umwandlungsprodukten.
- 30 Epoxidierungsprodukte von Di- und Polyolefinen, wie Butadien, Vinylcyclohexan, 1,5-Cyclooctadien, 1,5,9-Cyclododecatrien, Polymerisaten und Mischpolymerisaten, die noch epoxidierbare Doppelbindungen enthalten, z.B. auf Basis von Polybutadien, Polyisopren, Butadien-Styrol-Mischpolymerisaten, Divinylbenzol, Dicyclopentadien, ungesättigten Polyestern, ferner Epoxidierungsprodukte aus Olefinen, welche durch Diels-Alder-Addition zugänglich sind und
- 35 anschließend durch Epoxidierung mit Perverbindung in Polyepoxide überführt werden oder aus

Verbindungen, die zwei Cyclopenten- oder Cyclohexenringe über Brückenatome- oder Brückenatomgruppen verknüpft enthalten, können ebenfalls verwendet werden.

Außerdem können auch Polymerisate von ungesättigten Monoepoxiden eingesetzt werden, beispielsweise aus Methacrylsäureglycidylester oder Allylglycidylether.

- 5 Vorzugsweise werden erfindungsgemäß folgende Polyepoxidverbindungen oder deren Mischungen als Komponente b) verwendet:

Polyglycidylether mehrwertiger Phenole, insbesondere von Bisphenol A (Ruetapox® 0162, Bakelite AG; Epikote® Resin 162, Hexion Specialty Chemicals GmbH; Eupox 710, Brenntag GmbH); Polyepoxidverbindungen auf der Basis von aromatischen Aminen, insbesondere Bis(N-epoxypropyl)anilin, N,N'-Dimethyl-N,N'-diepoxypropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan und N,N-Diepoxypropyl-4-aminophenylglycidylether; Polyglycidylester aus cycloaliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Hexahydrophthalsäurediglycidylester und Polyepoxide aus dem Umsetzungsprodukt von n Molen Hexahydrophthalsäureanhydrid und 1 Mol eines Polyols mit n Hydroxylgruppen (n = ganze Zahl von 2-6), insbesondere 3 Mol Hexahydrophthalsäureanhydrid und einem
10 Mol 1,1,1-Trimethylolpropan; 3,4-Epoxyzyclohexylmethan-3,4-epoxycyclohexan-carboxylat.
15

Flüssige Polyepoxide oder niedrigviskose Diepoxide, wie Bis-(N-epoxypropyl)-anilin oder Vinylcyclohexandiepoxyd können in besonderen Fällen die Viskosität von bereits flüssigen Polyepoxiden weiter herabsetzen oder feste Polyepoxide in flüssige Mischungen überführen.

- Die Komponente b) wird in einer solchen Menge eingesetzt, die einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu Epoxidgruppen von 1,2 : 1 bis 500 : 1, vorzugsweise 3 : 1 bis 65 : 1, insbesondere 3 : 1 bis 30 : 1, besonders bevorzugt 3 : 1 bis 10 : 1, ganz besonders bevorzugt 4 : 1 bis 7 : 1 entspricht.
20

- Bei der Katalysatorkomponente c) handelt es sich um beliebige mono- oder polyfunktionelle organische Amine mit tertiären Aminogruppen. Geeignete Amine der genannten Art weisen im Allgemeinen ein Molekulargewicht von bis zu 353, vorzugsweise von 101 bis 185 auf. Bevorzugt sind solche tertiären Amine, die bei der Reaktionstemperatur der ersten Reaktionsstufe flüssig sind. Typische Beispiele geeigneter Amine sind Triethylamin, Tri-n-butylamin, Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N-Dimethylbenzylamin, Triethylendiamin oder Dimethyloctylamin, N-Methylmorpholin und Bis-(N,N-dimethylaminoethyl)-ether, bevorzugt ist N,N-Dimethylbenzylamin.
25
30

Die Katalysatoren c) werden in einer Menge von 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente a) und b), eingesetzt.

- Bei den Stabilisatoren d) (auch als „Stopper“ bezeichnet) handelt es sich um sogenannte Katalysatorengeifte für die Katalysatoren c). Geeignet sind beliebige, alkylierend wirkende Ester von organischen Sulfonsäuren. Vorzugsweise weisen diese Sulfonsäurealkylester ein Molekulargewicht von 110 bis 250 auf. Geeignet sind sowohl aliphatische Sulfonsäurealkylester, wie n-Butansulfonsäuremethylester, n-Perfluorbutansulfonsäuremethylester oder n-Hexansulfonsäureethylester, als auch aromatische Sulfonsäurealkylester, wie Benzolsulfonsäuremethylester, -ethylester oder -n-butylester, p-Toluolsulfonsäuremethylester, -ethylester oder -n-butylester, 1-Naphthalinsulfonsäuremethylester, 3-Nitrobenzolsulfonsäuremethylester oder 2-Naphthalinsulfonsäuremethylester. Die genannten aromatischen Sulfonsäureester sind bevorzugt. Besonders bevorzugt wird p-Toluolsulfonsäuremethylester als Komponente d) verwendet. Ebenfalls geeignet jedoch weniger bevorzugt sind Methyljodid und Dimethylsulfat als Komponente d), ebenso Benzolsulfonsäureanhydrid, Benzolsulfonsäurechlorid, Benzolsulfonsäure, Trimethylsilyltrifluormethansulfonat sowie das Reaktionsprodukt der Umsetzung von Benzolsulfonsäure mit Epoxiden, bevorzugt Phenoxypolypropylenoxid.
- Die Komponente d) wird mindestens in einer solchen Menge verwendet, die den tert.-Aminstickstoffatomen der Komponente c) äquivalent ist.

Zusätzlich zu Ameisensäure kommen als chemische Treibmittel T) Wasser und/oder Phosphorinnoxid in Frage. Als physikalische Treibmittel T) werden Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Butan, Hexan, Fluor-Kohlenstoffe oder Fluor-Kohlenwasserstoffe eingesetzt.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform stellt Ameisensäure das alleinige Treibmittel dar.
- Erfindungsgemäß können bevorzugt als Katalysatoren f) neben den unter c) beschriebenen tert.-Aminen auch beliebige Gemische dieser genannten Aminverbindungen sowie z.B. Pentamethyldiethylenetriamin, N-Methyl-N'-dimethylaminoethyl-piperazin, N,N-Diethylethanolamin sowie Silamorpholin eingesetzt werden.
- Zu den geeigneten Aminen zählen auch solche, die neben der Katalysatorwirkung auch eine Treibwirkung besitzen. In diesem Falle agiert die Katalysatorkomponente f) gleichzeitig auch als Treibmittel T.

Bevorzugt als Katalysatoren f) sind insbesondere Dimethylbenzylamin, Methylbenzylamin, Bortrichlorid-tert.-Amin-Addukte sowie N-[3-(Dimethylamino)propyl]formamid.

- Bevorzugte Hilfs- und Zusatzmittel e) sind die bekannten Schaumstoffstabilisatoren vom Typ der Polyethersiloxane, Formtrennmittel, z.B. Polyamidwachse und/oder Stearinsäurederivate und/oder natürliche Wachse, z.B. Carnaubawachs.

Bei den gegebenenfalls mitzuverwendenden Hilfs- und Zusatzmitteln e) handelt es sich beispielsweise e1) um mindestens 2, insbesondere 2 bis 8 und vorzugsweise 2 bis 3 alkoholische Hydroxylgruppen aufweisende organische Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 8000, wie sie als Aufbaukomponente für Polyurethan an sich bekannt sind. Beispiele sind einfache
5 mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol, Hexadiol-1,6, Glycerin oder Trimethylolpropan, Dimethylsiloxan-Einheiten aufweisende Polyole, z.B. Bis-(dimethylhydroxymethyl-silyl)ether; Estergruppen aufweisende Polyhydroxylverbindungen wie z.B. Ricinusöl oder Polyhydroxypolyester wie sie durch Polykondensation überschüssiger Mengen einfacher mehrwertiger Alkohole der soeben beispielhaft genannten Art mit vorzugsweise dibasischen
10 Carbonsäuren bzw. deren Anhydride wie z.B. Adipinsäure, Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid zugänglich sind oder Polyhydroxylpolyether wie sie durch Anlagerung von Alkylenoxiden wie Propylenoxid und/oder Ethylenoxid an geeignete Startermoleküle wie z.B. Wasser, die soeben genannten einfachen Alkohole oder auch Amine mit mindestens zwei aminischen NH-Bindungen zugänglich sind; Mehrwertige Amine wie z.B. Diethyltoluylendiamin (DETDA) und
15 Polyetherpolyamine.

Die Zusatzmittel e1) werden, falls überhaupt, in einer solchen maximalen Menge mitverwendet, die einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis, bezogen auf die Isocyanatgruppen der Komponente a) und die Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen der Komponente e1), von mindestens 2 : 1, vorzugsweise mindestens 2,5 : 1 entspricht. In jedem Fall muß die Menge der Komponente a) so
20 bemessen sein, daß das Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen der Komponente a) zur Summe der Epoxidgruppen der Komponente b), Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen der Komponente e1) und den gegebenenfalls in der Komponente b) vorliegenden Hydroxylgruppen mindestens bei 1,2 : 1, vorzugsweise 3 : 1 bis 65 : 1, insbesondere 3 : 1 bis 30 : 1, besonders bevorzugt 3 : 1 bis 10 : 1, ganz besonders bevorzugt 4 : 1 bis 7 : 1 liegt.

25 Weitere, gegebenenfalls mitzuverwendende Hilfs- und Zusatzmittel e) sind e2) polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Monomere, die in Mengen von bis zu 100 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) und b) zum Einsatz gelangen können.

Typische Beispiele von Zusatzmitteln e2) sind olefinisch ungesättigte Monomere, die keine
30 gegenüber NCO-Gruppen reaktive Wasserstoffatome aufweisen, wie z.B. Diisobutylen, Styrol, C₁-C₄-Alkylstyrole, wie α -Methylstyrol, α -Butylstyrol, Vinylchlorid, Vinylacetat, Maleinimidderivate wie z.B. Bis-(4-maleinimido-phenyl)-methan, Acrylsäure-C₁-C₈-alkylester wie Acrylsäuremethylester, Acrylsäurebutylester oder Acrylsäureoctylester, die entsprechenden Methacrylsäureester, Acrylnitril oder Diallylphthalat. Beliebige Gemische derartiger olefinisch ungesättigter
35 Monomere können ebenfalls eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Styrol und/oder (Meth)-

acrylsäure-C₁-C₄-alkylester verwendet, vorausgesetzt, die Zusatzmittel e2) werden überhaupt eingesetzt.

Bei Mitverwendung von Zusatzmitteln e2) ist die Mitverwendung von klassischen Polymerisationsinitiatoren wie z.B. Benzoylperoxid möglich, im Allgemeinen jedoch nicht erforderlich.

Die Mitverwendung von Hilfs- und Zusatzmitteln e1) bzw. e2) ist im Allgemeinen nicht erforderlich. Die unter e1) beispielhaft genannten Zusatzmittel sind im übrigen gegenüber den unter e2) beispielhaft genannten Verbindungen bevorzugt. Grundsätzlich ist es auch möglich, gleichzeitig beide Arten von Hilfs- und Zusatzmitteln mitzuverwenden.

Weitere gegebenenfalls mitzuverwendende Hilfs- und Zusatzmittel e) sind beispielsweise e3) Füllstoffe wie z.B. Quarzmehl, Kreide, Microdol, Aluminiumoxid, Siliciumcarbid, Graphit oder Korund; Pigmente wie z.B. Titandioxid, Eisenoxid oder organische Pigmente wie Phthalocyanin-Pigmente; Weichmacher wie z.B. Dioctylphthalat, Tributyl- oder Triphenylphosphat; einbaufähige Verträglichkeitsvermittler wie Methacrylsäure, β -Hydroxypropylester, Maleinsäure- und Fumarsäureester; Flammenschutz verbessernde Substanzen wie Exolith oder Magnesiumoxid; lösliche Farbstoffe oder Verstärkungsmaterialien wie z.B. Glasfasern oder Glasgewebe. Ebenfalls geeignet sind C-Fasern bzw. C-Fasergewebe und andere organische Polymerfasern wie z.B. Aramidfasern oder LC-Polymerfasern (LC = "Liquid Crystal"). Weiterhin kommen als Füllstoffe metallische Füllstoffe in Betracht, wie Aluminium, Kupfer, Eisen und/oder Stahl. Die metallischen Füllstoffe werden insbesondere in körniger Form und/oder Pulverform eingesetzt.

Weitere gegebenenfalls mitzuverwendende Hilfs- und Zusatzmittel e) sind beispielsweise e4) olefinisch ungesättigte Monomere mit gegenüber NCO-Gruppen reaktiven Wasserstoffatomen wie z.B. Hydroxyethyl-methacrylat, Hydroxypropyl-methacrylat und Aminoethylmethacrylat.

Die Hilfs- und Zusatzmittel e) können sowohl den Ausgangsmaterialien a) und b) vor der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens einverleibt als auch erst später zugemischt werden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Ausgangsmaterialien a) und b) miteinander vermischt werden. Dem Reaktionsgemisch werden dann gegebenenfalls weitere Hilfs- und Zusatzmittel e), der Katalysator f), Ameisensäure und gegebenenfalls weitere Treibmittel T) zugesetzt, das Ganze innig vermischt und das schaumfähige Gemisch in eine offene oder geschlossene Form eingegossen.

Bei Verwendung eines aus der Polyurethan-Verarbeitung bekannten Mehrkomponenten-Mischkopfes zeichnet sich das Verfahren durch eine hohe Flexibilität aus. Durch Variation des

Mischungsverhältnisses der Komponenten a) und b) können mit ein und denselben Ausgangsmaterialien verschiedene Schaumstoff-Qualitäten hergestellt werden. Zusätzlich können auch verschiedene Komponenten a) und verschiedene Komponenten b) in unterschiedlichen Verhältnissen direkt in den Mischkopf gefahren werden. Die Hilfs- und Zusatzmittel e), der Katalysator f), Ameisensäure und gegebenenfalls weitere Treibmittel T) können separat oder als Batch in den Mischkopf gefahren werden. Möglich ist auch eine Dosierung der Hilfs- und Zusatzmittel e) zusammen mit dem Katalysator f) und eine separate Dosierung der Ameisensäure und gegebenenfalls weiterer Treibmittel T). Durch Variation der Menge an Ameisensäure und gegebenenfalls weiterer Treibmittel T) können Schäume mit verschiedenen Rohdichte-Bereichen hergestellt werden.

In einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird durch Zugabe eines Stabilisators d) bei der Vermischung der Ausgangsmaterialien a) und b) und gegebenenfalls der Hilfs- und Zusatzmittel e) bzw. eines Teils hiervon ein stabiles Reaktionsgemisch erhalten. Dieses kann, gegebenenfalls nach beliebig langer Zwischenlagerung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens zugeführt werden. Hierzu werden dem stabilen Reaktionsgemisch gegebenenfalls weitere Hilfs- und Zusatzmittel e), der Katalysator f), Ameisensäure und gegebenenfalls weitere Treibmittel T) zugesetzt, das Ganze innig vermischt und das schaumfähige Gemisch in eine offene oder geschlossene Form eingegossen.

Dieses Verfahren ist besonders vorteilhaft, wenn das Mischungsverhältnis der Komponenten a) und b) nicht variiert werden soll. Es sind keine separaten Vorratsbehälter, Dosiereinrichtungen und Mischkopf-Zuführungen für die Komponenten a) und b) notwendig.

In einer weiteren speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Ausgangsmaterialien a) und c) und gegebenenfalls die Hilfs- und Zusatzmittel e) bzw. ein Teil hiervon miteinander vermischt werden und innerhalb des Temperaturbereichs von 20 bis 150°C, vorzugsweise 60 bis 130°C, zur Reaktion gebracht werden. Nach einem Umsatz von maximal 60%, vorzugsweise von 15 bis 30% der über die Komponente a) eingebrachten Isocyanatgruppen wird die Reaktion durch Zugabe des Stabilisators/Stoppers d) abgebrochen. Das hierbei anfallende stabile Zwischenprodukt kann, gegebenenfalls nach beliebig langer Zwischenlagerung mit der Komponente b) vermischt werden, wodurch ein bei Raumtemperatur flüssiger B-Zustand erhalten wird. Dieser kann, gegebenenfalls nach beliebig langer Zwischenlagerung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens zugeführt werden. Hierzu werden dem B-Zustand gegebenenfalls weitere Hilfs- und Zusatzmittel e), der Katalysator f), Ameisensäure und gegebenenfalls weitere Treibmittel T) zugesetzt, das Ganze innig vermischt und das schaumfähige Gemisch in eine offene oder geschlossene Form gegeben.

Dieses Verfahren bietet den Vorteil eines höherviskosen B-Zustandes zu Beginn der Schäumreaktion. Je nachdem, ob, und wenn ja, welche Hilfs- und Zusatzmittel e) zugesetzt werden, führt ein höherviskoser B-Zustand zu verbesserten Schaumeigenschaften. Das nachträgliche Vermischen der stabilen, teilumgesetzten Komponente a) mit der Komponente b) bietet den Vorteil einer hohen Flexibilität, da je nach Bedarf verschiedene Komponenten b) mit der teilumgesetzten Komponente a) zu verschiedenen stabilen B-Zuständen vermischt werden können.

In einer weiteren speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Ausgangsmaterialien a) bis c) und gegebenenfalls die Hilfs- und Zusatzmittel e) bzw. ein Teil hiervon miteinander vermischt und innerhalb des Temperaturbereichs von 20 bis 150°C, vorzugsweise 60 bis 130°C, zur Reaktion gebracht werden. Nach einem Umsatz von maximal 60%, vorzugsweise von 15 bis 30% der über die Komponente a) eingebrachten Isocyanatgruppen wird die Reaktion durch Zugabe des Stabilisators/Stoppers d) abgebrochen. Das hierbei anfallende Zwischenprodukt stellt bei Raumtemperatur einen flüssigen B-Zustand dar und kann, gegebenenfalls nach beliebig langer Zwischenlagerung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens zugeführt werden. Hierzu werden dem Zwischenprodukt (B-Zustand) gegebenenfalls weitere Hilfs- und Zusatzmittel e), der Katalysator f), Ameisensäure und gegebenenfalls weitere Treibmittel T) zugesetzt, das Ganze innig vermischt und das schaumfähige Gemisch in eine offene oder geschlossene Form eingegossen.

Dieses Verfahren bietet ebenfalls den Vorteil eines höherviskosen B-Zustandes zu Beginn der Schäumreaktion. Soll die Komponente b) nicht variiert werden, ist dieses Verfahren in bestimmten Fällen dem vorher beschriebenen vorzuziehen. Die in der Regel niedrigviskosen Komponenten a) und b) können leicht vermischt und daraus der höherviskose B-Zustand hergestellt werden. Die teilumgesetzte Komponente a) kann dagegen in Abhängigkeit von ihrer Natur und dem Grad der Umsetzung eine vergleichsweise hohe Viskosität aufweisen, was sowohl die Prozessführung bei der Teilumsetzung als auch das nachträgliche Vermischen mit der Komponente b) erschwert.

Je nach eingesetzten Komponenten beginnt der Treibvorgang im Allgemeinen nach einer Liegezeit von 10 s bis 6 min und ist in der Regel nach 2-12 min beendet. Die Schäume sind feinzellig und gleichmäßig.

Zwecks Erreichens optimaler Eigenschaften ist es vorteilhaft, nach dem Aufschäumen in den endgültigen geschäumten Zustand eine nachträgliche Temperaturbehandlung durchzuführen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird nach dem Aufschäumen in den endgültigen geschäumten Zustand eine nachträgliche Temperaturbehandlung zwischen 70 und 250°C, bevorzugt 120 und 250°C, besonders bevorzugt 180 und 220°C vorgenommen.

- 17 -

Bei Verwendung einer geschlossenen Form zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schaumstoffe (Formverschäumung) kann es zwecks Erreichens optimaler Eigenschaften vorteilhaft sein, die Form zu überfüllen. Überfüllen bedeutet, eine Menge an schaumfähigem Gemisch einzufüllen, die in einer offenen Form nach dem kompletten Aufschäumen ein größeres Volumen einnehmen würde als das innere Volumen der Form ausmacht.

5

Die erfindungsgemäßen Schaumstoffe sind schwer entflammbar und besitzen niedrige dielektrische Verluste, die Feuchtebeständigkeit und Abriebfestigkeit sowie die Verarbeitbarkeit in Formen sind hervorragend.

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

10

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Prozente auf Gewichtsprozente.

Die Messung der Rohdichten erfolgte an Schaumwürfeln (5 x 5 x 5 cm), die aus der Mitte der Schäume geschnitten wurden.

- 5 Die Messung der Druckfestigkeiten erfolgte gemäß DIN EN 826 an Schaumwürfeln (5 x 5 x 5 cm), die aus der Mitte der Schäume geschnitten wurden.

Beispiel 1

- 800 g eines Gemisches aus 60% 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 40% 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (NCO-Gehalt = 33,6%) wurden bei 50°C mit 200 g des
10 Diglycidylethers von Bisphenol A (Epoxidzahl = 0,585) und 0,1 ml Dimethylbenzylamin gemischt und anschließend auf 120°C aufgeheizt. Die leicht exotherme Reaktion zeigte den sofortigen Beginn der Isocyanuratbildung an. Nach 2 Std. Reaktionszeit ohne externe Heizung wurde der Ansatz gekühlt. Dadurch stellte sich eine Innentemperatur von ca. 90°C ein. Dem Ansatz wurde eine Probe entnommen. Die Probe besitzt einen NCO-Gehalt von 23% NCO. Durch Zugabe von
15 1,07 g p-Toluolsulfonsäuremethylester wurde die Reaktion abgebrochen. Anschließend rührte man den Ansatz weitere 30 min bei 120°C. Es entstand ein bei 20°C flüssiges, klares, gelbes lagerstabiles Harz mit einer Viskosität bei 25°C von 2100 mPas und einem NCO-Gehalt von 21% (B-Zustand).

Beispiel 2

- 20 100 g des Harzes aus Beispiel 1 wurden in einem Pappbecher (Durchmesser: 10 cm, Höhe: 24 cm) mittels eines Schnellrührers für 2 Minuten mit Luft beladen. Unter weiterem Rühren wurden 5 g Polyetherpolyol (OH-Zahl 56 mg KOH/g, F = 2, hergestellt durch Propoxylierung von Propylenglykol), 2 g Polyetherpolysiloxan (Tegostab B 8411, Evonik) und 1 g N-[3-(Dimethylamino)propyl]formamid zugegeben. Direkt im Anschluß daran wurden 1,2 g
25 Ameisensäure (98 - 100%) zugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 10 s innig vermischt. Man ließ die Reaktionsmischung im Pappbecher aufschäumen. Der Schaum wurde für 4 h bei 200°C getempert.

Rohdichte: 50 kg/m³

Vergleichsbeispiel 3

- 30 100 g des Harzes aus Beispiel 1 wurden in einem Pappbecher (Durchmesser: 10 cm, Höhe: 24 cm) mittels eines Schnellrührers für 2 Minuten mit Luft beladen. Unter weiterem Rühren wurden 5 g

Polyetherpolyol (OH-Zahl 56 mg KOH/g, F = 2, hergestellt durch Propoxylierung von Propylenglykol), 2 g Polyetherpolysiloxan (Tegostab B 8411, Evonik) und 1 g N-[3-(Dimethylamino)propyl]formamid zugegeben. Direkt im Anschluß daran wurden 1,0 g Wasser zugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 10 s innig vermischt. Man ließ die Reaktionsmischung im Pappbecher aufschäumen. Der Schaum wurde für 4 h bei 200°C getempert.

Rohdichte: 48 kg/m³

Vergleichsbeispiel 4

100 g des Harzes aus Beispiel 1 wurden in einem Pappbecher (Durchmesser: 10 cm, Höhe: 24 cm) mittels eines Schnellrührers für 2 Minuten mit Luft beladen. Unter weiterem Rühren wurden 5 g Polyetherpolyol (OH-Zahl 56 mg KOH/g, F = 2, hergestellt durch Propoxylierung von Propylenglykol), 2 g Polyetherpolysiloxan (Tegostab B 8411, Evonik) und 1 g N-[3-(Dimethylamino)propyl]formamid zugegeben. Direkt im Anschluß daran wurden 10 g Solkane® 365/227 93/7 (Solvay Fluor GmbH) zugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 10 s innig vermischt. Man ließ die Reaktionsmischung im Pappbecher aufschäumen. Der Schaum wurde für 4 h bei 200°C getempert.

Rohdichte: 48 kg/m³

Tabelle 1:

	Treibmittel	Rohdichte [kg/m³]	Druckfestigkeit [N/mm²]	Zellstruktur
Beispiel 2	Ameisensäure	50	0,371	sehr fein
Vergleich 3	Wasser	48	0,282	fein
Vergleich 4	Solkane®	48	0,293	fein

Ein Vergleich der Druckfestigkeiten bei annähernd gleichen Rohdichten der Schäume zeigt den enormen Vorteil des erfindungsgemäßen Schaumstoffes gegenüber dem aus dem Stand der Technik bekannten wassergetriebenen Schaumstoff und dem mit Solkane® 365/227 93/7 getriebenen Schaumstoff. Der Einsatz physikalischer Treibmittel auf Basis fluorierter Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Solkane® 365/227 93/7, ist aus dem Stand der Technik bekannt. Der erfindungsgemäße Schaumstoff besitzt eine um über 31% bzw. 26% höhere Druckfestigkeit.

Beispiel 5

1034,5 g des Harzes aus Beispiel 1 wurden in einem Pappbecher (Durchmesser: 10 cm, Höhe: 24 cm) mittels eines Schnellrührers für 2 Minuten mit Luft beladen. Unter weiterem Rühren wurden 14,47 g Polyetherpolyol (OH-Zahl 400 mg KOH/g, F = 4, hergestellt durch Propoxylierung von o-

- 20 -

Toluylendiamin), 20,7 g Polyetherpolysiloxan (Tegostab B 8485, Evonik) und 10,33 g N-[3-(Dimethylamino)propyl]formamid zugegeben. Direkt im Anschluß daran wurden 2,1 g Ameisensäure zugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 10 s innig vermischt. Man überführte die Reaktionsmischung zum Aufschäumen in eine offene Pappform (20 x 20 x 14 cm).
5 Der Schaum wurde für 4 h bei 200°C getempert.

Rohdichte: 148 kg/m³

Beispiel 5a

Das Beispiel 5 wurde wiederholt. Das Polyetherpolyol (OH-Zahl 400 mg KOH/g, F = 4, hergestellt durch Propoxylierung von o-Toluylendiamin) wurde nicht eingesetzt. Es wurden 1,7 g Ameisensäure verwendet.
10

Rohdichte: 142 kg/ m³

Beispiel 6

1034,5 g des Harzes aus Beispiel 1 wurden in einem Pappbecher (Durchmesser: 10 cm, Höhe: 24 cm) mittels eines Schnellrührers für 2 Minuten mit Luft beladen. Unter weiterem Rühren wurden
15 14,47 g Polyetherpolyol (OH-Zahl 400 mg KOH/g, F = 4, hergestellt durch Propoxylierung von o-Toluylendiamin), 20,7 g Polyetherpolysiloxan (Tegostab B 8485, Evonik) und 10,33 g N-[3-(Dimethylamino)propyl]formamid zugegeben. Direkt im Anschluß daran wurden 3,2 g Ameisensäure zugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 10 s innig vermischt. Man überführte die Reaktionsmischung zum Aufschäumen in eine offene Pappform (20 x 20 x 14 cm).
20 Der Schaum wurde für 4 h bei 200°C getempert.

Rohdichte: 86 kg/m³

Beispiel 6a

Das Beispiel 6 wurde wiederholt. Das Polyetherpolyol (OH-Zahl 400 mg KOH/g, F = 4, hergestellt durch Propoxylierung von o-Toluylendiamin) wurde nicht eingesetzt. Es wurden 4,2 g Ameisensäure verwendet.
25

Rohdichte: 90 kg/ m³

Vergleichsbeispiel 7 (Beispiel 5 aus DE 39 38 062 A1)

200 Gew.-Teile des Harzes aus Beispiel 1 wurden mit 2 Gew.-Teilen eines Katalysatorgemisches A und 1 Gew.-Teil Polyetherpolysiloxan (OS 20 Schaumstabilisator, Bayer AG) innig vermischt und

- 21 -

bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nachdem die Schaumkörper aufgetrieben und geliert waren (insgesamt 9 min), wurde die Rohdichte ermittelt.

Rohdichte: 142 kg/m³

Aus dem Rohschaumstoff wurden Platten 50 x 50 x 10 mm geschnitten und diese Platten im Heizschrank jeweils 4 Std. bei 80°C/120°C/160°C und 5 Std. bei 250°C getempert. Von diesen Schaumstoffproben wurden anschließend Druckfestigkeiten bei den angegebenen Temperaturen gemessen.

Druckfestigkeit bei 23°C: 0,90 N/mm²

Katalysatorgemisch A: Gemisch aus gleichen Gew.-Teilen Pentamethyl-diethylentriamin, N-Methyl-N'-dimethylaminoethyl-piperazin, N,N-Diethyl-ethanolamin und Silamorpholin, (wirkt gleichzeitig als Treibmittel T).

Tabelle 2:

	Treibmittel	Rohdichte [kg/m³]	Druckfestigkeit [N/mm²]	Zellstruktur
Beispiel 5	Ameisensäure	148	2,38	sehr fein
Beispiel 5a	Ameisensäure	142	2,22	sehr fein
Beispiel 6	Ameisensäure	86	0,91	sehr fein
Beispiel 6a	Ameisensäure	90	1,02	sehr fein
Vergleich 7	Kat.gemisch A	142	0,90	fein

Ein Vergleich der Druckfestigkeiten bei gleichen oder annähernd gleichen Rohdichten der Schäume zeigt den enormen Vorteil des erfindungsgemäßen Schaumstoffes (Beispiele 5 und 5a) gegenüber dem aus dem Stand der Technik bekannten Schaumstoff (Vergleich 7). Der erfindungsgemäße Schaumstoff besitzt bei nur minimal höherer Rohdichte eine um über 140% bzw. 160% höhere Druckfestigkeit.

Ein Vergleich der Rohdichten bei ähnlichen Druckfestigkeiten der Schäume zeigt ebenfalls den enormen Vorteil des erfindungsgemäßen Schaumstoffes (Beispiele 6 und 6a) gegenüber dem aus dem Stand der Technik bekannten Schaumstoff (Vergleich 7). Der erfindungsgemäße Schaumstoff besitzt bei einer Rohdichte von 86 kg/m³ bzw. 90 kg/m³ eine Druckfestigkeit, die mit dem aus dem Stand der Technik bekannten Schaumstoff erst bei einer um 65% bzw. 50% höheren Rohdichte erreicht wird.

Beispiel 8

100 g des Harzes aus Beispiel 1 wurden in einem Pappbecher (Durchmesser: 10 cm, Höhe: 24 cm) mittels eines Schnellrührers für 2 Minuten mit Luft beladen. Unter weiterem Rühren wurden 5 g Polyetherpolyol (OH-Zahl 56 mg KOH/g, F = 2, hergestellt durch Propoxylierung von Propylenglykol), 2 g Polyetherpolysiloxan (Tegostab B 8411, Evonik) und 1 g N-[3-(Dimethylamino)propyl]formamid zugegeben. Direkt im Anschluß daran wurden 1,0 g Ameisensäure zugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 10 s innig vermischt. Man ließ die Reaktionsmischung im Pappbecher aufschäumen. Der Schaum wurde für 4 h bei 200°C getempert.

10 Rohdichte: 60 kg/m³

Es wurden die Druckfestigkeiten bei den angegebenen Temperaturen gemessen.

Tabelle 3:

Temperatur [°C]	Druckfestigkeit [N/mm ²]
23	0,44
70	0,41
130	0,40
180	0,34
220	0,31

15 Diese Ergebnisse zeigen, dass nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hochtemperaturstabile Schaumstoffe erhalten werden. Der Schaumstoff besitzt selbst bei 220°C noch über 70% der Druckfestigkeit bei Raumtemperatur.

Patentansprüche

1. Hochtemperaturbeständige Schaumstoffe erhältlich durch Umsetzung von

a) mindestens einem organischen Polyisocyanat mit

b) mindestens einer, mindestens zwei Epoxidgruppen aufweisenden organischen
Verbindung in einer solchen Menge, die einem Äquivalentverhältnis von
Isocyanatgruppen zu Epoxidgruppen von 1,2 : 1 bis 500 : 1 entspricht,

e) gegebenenfalls in Gegenwart von Hilfs- und Zusatzstoffen,

dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von Ameisensäure als Treibmittel
und gegebenenfalls weiteren chemischen und/oder physikalischen Treibmitteln T) und einem
die Isocyanat/Epoxid-Reaktion beschleunigenden Katalysator f) erfolgt.

2. Hochtemperaturbeständige Schaumstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
Umsetzung in Gegenwart d) eines Stabilisators aus der Gruppe bestehend aus organischen
Sulfonsäureestern, Methyljodid, Dimethylsulfat, Benzolsulfonsäureanhydrid,
Benzolsulfonsäurechlorid, Benzolsulfonsäure, Trimethylsilyltrifluormethansulfonat, dem
Reaktionsprodukt der Umsetzung von Benzol-sulfonsäure mit Epoxiden sowie Mischungen
daraus erfolgt.

3. Hochtemperaturbeständige Schaumstoffe gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
dass Ameisensäure als alleiniges Treibmittel verwendet wird.

4. Verfahren zur Herstellung hochtemperaturbeständiger Schaumstoffe gemäß Anspruch 1 durch
Umsetzung von

a) mindestens einem organischen Polyisocyanat mit

b) mindestens einer, mindestens zwei Epoxidgruppen aufweisenden organischen
Verbindung in einer solchen Menge, die einem Äquivalentverhältnis von
Isocyanatgruppen zu Epoxidgruppen von 1,2 : 1 bis 500 : 1 entspricht,

e) gegebenenfalls in Gegenwart von Hilfs- und Zusatzstoffen,

dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von Ameisensäure als Treibmittel
und gegebenenfalls weiteren chemischen und/oder physikalischen Treibmitteln T) und einem
die Isocyanat/Epoxid-Reaktion beschleunigenden Katalysator f) unter Aufschäumen
durchgeführt wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4 zur Herstellung hochtemperaturbeständiger Schaumstoffe gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart d) eines Stabilisators aus der Gruppe bestehend aus organischen Sulfonsäureestern, Methyljodid, Dimethylsulfat, Benzolsulfonsäureanhydrid, Benzolsulfonsäurechlorid, Benzolsulfonsäure, Trimethylsilyltrifluormethansulfonat, dem Reaktionsprodukt der Umsetzung von Benzol-sulfonsäure mit Epoxiden sowie Mischungen daraus durchgeführt wird.

6. Verfahren zur Herstellung hochtemperaturbeständiger Schaumstoffe gemäß Anspruch 1 oder 2 durch

(i) Reaktion von

a) mindestens einem organischen Polyisocyanat in Gegenwart
c) eines tertiären Amins als Katalysator zu einem Isocyanuratgruppen aufweisenden Zwischenprodukt, und

(ii) Abbruch der Reaktion unter Schritt (i) bei einer Umsetzung von maximal 60% der Isocyanatgruppen des Isocyanates a) durch Zugabe einer der Aminmenge c) mindestens äquivalenten Menge d) eines Stabilisators aus der Gruppe bestehend aus organischen Sulfonsäureestern, Methyljodid, Dimethylsulfat, Benzolsulfonsäureanhydrid, Benzolsulfonsäurechlorid, Benzolsulfonsäure, Trimethylsilyltrifluormethansulfonat, dem Reaktionsprodukt der Umsetzung von Benzol-sulfonsäure mit Epoxiden sowie Mischungen daraus, und

(iii) Mischen des unter (ii) erhaltenen Produktes mit

b) mindestens einer, mindestens zwei Epoxidgruppen aufweisenden organischen Verbindung in einer solchen Menge, die einem Äquivalentverhältnis von anfänglich eingesetzten Isocyanatgruppen zu Epoxidgruppen von 1,2 : 1 bis 500 : 1 entspricht,

e) gegebenenfalls in Gegenwart von Hilfs- und Zusatzstoffen

dadurch gekennzeichnet, dass die unter (iii) erhaltene Mischung durch (iv) Zugabe von Ameisensäure als Treibmittel und gegebenenfalls weiteren chemischen und/oder physikalischen Treibmitteln T) und einem die Isocyanat/Epoxid-Reaktion beschleunigenden Katalysator f) unter Aufschäumen in den geschäumten Zustand überführt wird.

7. Verfahren zur Herstellung hochtemperaturbeständiger Schaumstoffe gemäß Anspruch 1 oder 2 durch

(i) Mischen von

- a) mindestens einem organischen Polyisocyanat und
- b) mindestens einer, mindestens zwei Epoxidgruppen aufweisenden organischen Verbindung in einer solchen Menge, die einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu Epoxidgruppen von 1,2 : 1 bis 500 : 1 entspricht,

(ii) Reaktion der Mischung durch Zugabe

- c) eines tertiären Amins als Katalysator zu einem Zwischenprodukt, und

(iii) Abbruch der Reaktion bei einer Umsetzung von maximal 60% der Isocyanatgruppen des Isocyanates a) durch Zugabe einer der Aminmenge c) mindestens äquivalenten Menge d) eines Stabilisators aus der Gruppe bestehend aus organischen Sulfonsäureestern, Methyljodid, Dimethylsulfat, Benzolsulfonsäureanhydrid, Benzolsulfonsäurechlorid, Benzolsulfonsäure, Trimethylsilyltrifluormethansulfonat, dem Reaktionsprodukt der Umsetzung von Benzol-sulfonsäure mit Epoxiden sowie Mischungen daraus, so dass ein intermediärer stabiler B-Zustand des Viskositätsbereichs von 1500 bis 20000 mPas bei 25°C erhalten wird,

- e) gegebenenfalls in Gegenwart von Hilfs- und Zusatzstoffen,

dadurch gekennzeichnet, dass die unter (iii) erhaltene Mischung durch Zugabe von Ameisensäure als Treibmittel und gegebenenfalls weiteren chemischen und/oder physikalischen Treibmitteln T) und einem die Isocyanat/Epoxid-Reaktion beschleunigenden Katalysator f) unter Aufschäumen in den geschäumten Zustand überführt wird.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 - 7, dadurch gekennzeichnet, dass Ameisensäure als alleiniges Treibmittel verwendet wird.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 - 8, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Aufschäumen in den geschäumten Zustand eine nachträgliche Temperaturbehandlung zwischen 70 und 250°C vorgenommen wird.

10. Verwendung der hochtemperaturbeständigen Schaumstoffe gemäß den Ansprüchen 1 - 3 als Füllschaum für Hohlräume, als Füllschaum zur Elektroisolierung, als Kern von Sandwich-Konstruktionen, zur Herstellung von Konstruktionsmaterialien für Innen- und Außenanwendungen jeglicher Art, zur Herstellung von Konstruktionsmaterialien für den Fahrzeug-, Schiff-, Flugzeug- und Raketenbau, zur Herstellung von Flugzeuginnen- und -

- 26 -

außenbauteilen, zur Herstellung von Dämmmaterialien jeglicher Art, zur Herstellung von Dämmplatten, Rohr- und Behälterisolierungen, zur Herstellung von schallabsorbierenden Materialien, zum Einsatz in Motorräumen, zur Herstellung von Schleifscheiben und zur Herstellung von Hochtemperaturisolierungen und schwer entflammaren Isolierungen.

- 5 11. Verwendung der schaumfähigen Mischungen vor dem Ende der Verschäumung zum hochtemperaturbeständigen Schaumstoff gemäß Ansprüchen 1 bis 3 zum Verkleben von Substraten, zum Verkleben von Stahl- und Kupferblechen, Kunststoffplatten und Polybutylenterephthalat-Platten.
- 10 12. Hohlräume, Elektroisolierungen, Kerne von Sandwich-Konstruktionen, Sandwich-Konstruktionen, Konstruktionsmaterialien für Innen- und Außenanwendungen jeglicher Art, Konstruktionsmaterialien für den Fahrzeug-, Schiff-, Flugzeug- und Raketenbau, Flugzeuginnen- und -außenbauteile, Dämmmaterialien jeglicher Art, Dämmplatten, Rohr- und Behälterisolierungen, schallabsorbierende Materialien, Dämm- und Isoliermaterialien in Motorräumen, Schleifscheiben, Hochtemperaturisolierungen und schwer entflammare
- 15 Isolierungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie die hochtemperaturbeständigen Schaumstoffe gemäß den Ansprüchen 1 - 3 enthalten oder aus ihnen bestehen.
13. Verklebungen von Substraten, Verklebungen von Stahl- und Kupferblechen, Kunststoffplatten und Polybutylenterephthalat-Platten, dadurch gekennzeichnet, dass sie die hochtemperaturbeständigen Schaumstoffe gemäß Ansprüchen 1 bis 3 enthalten oder aus ihnen bestehen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/072481

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C08G18/00 F16L59/00	C08J9/00 C08J9/02 C09J5/08 E04B1/74
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 C08J C09J E04B F16L		
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) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 39 38 062 A1 (BAYER AG [DE]) 23 May 1991 (1991-05-23) cited in the application abstract page 3, lines 52-55 page 4, lines 33-60 page 5, lines 45-53, 65 page 6, line 1 -----	1-13
Y	EP 1 435 366 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]) 7 July 2004 (2004-07-07) paragraphs [0011] - [0017], [0026], [0032]; claims 1-19 -----	1-13
Y	US 5 770 635 A (LEE THOMAS B [US] ET AL) 23 June 1998 (1998-06-23) column 2, lines 47-54; claim 1 page 6, line 57 - column 9, line 32 ----- -/-	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 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 23 March 2012		Date of mailing of the international search report 29/03/2012
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 Clement, Silvia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/072481

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 5 721 285 A (NAKAMOTO HIDEO [JP] ET AL) 24 February 1998 (1998-02-24) column 4, lines 16-19, 42-53; example 1; table 1 page 9, lines 12-15 page 13, lines 47-52 page 14, lines 29-39	1-13
A	----- EP 0 476 337 A1 (BASF AG [DE]) 25 March 1992 (1992-03-25) claims 1-4 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/072481

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3938062	A1	23-05-1991	CA 2028678 A1 17-05-1991
		DE 3938062 A1	23-05-1991
		EP 0432444 A1	19-06-1991
		JP 3185019 A	13-08-1991

EP 1435366	A1	07-07-2004	AT 404603 T 15-08-2008
		AU 2003300436 A1	10-08-2004
		BR 0317211 A	01-11-2005
		CA 2511811 A1	29-07-2004
		CN 1732196 A	08-02-2006
		DK 1435366 T3	24-11-2008
		EP 1435366 A1	07-07-2004
		ES 2309274 T3	16-12-2008
		MX PA05007274 A	10-02-2006
		PT 1435366 E	28-10-2008
		WO 2004063243 A1	29-07-2004

US 5770635	A	23-06-1998	CA 2132597 A1 23-03-1995
		US 5478494 A	26-12-1995
		US 5770635 A	23-06-1998

US 5721285	A	24-02-1998	AU 697505 B2 08-10-1998
		AU 4221796 A	08-08-1996
		CN 1138056 A	18-12-1996
		EP 0723989 A2	31-07-1996
		TW 404962 B	11-09-2000
		US 5721285 A	24-02-1998

EP 0476337	A1	25-03-1992	CA 2050226 A1 07-03-1992
		DE 4028211 A1	12-03-1992
		EP 0476337 A1	25-03-1992
		US 5162385 A	10-11-1992

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C08G18/00 C08J9/00 C08J9/02 C09J5/08 E04B1/74	
	F16L59/00	
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C08G C08J C09J E04B F16L		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 39 38 062 A1 (BAYER AG [DE]) 23. Mai 1991 (1991-05-23) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 3, Zeilen 52-55 Seite 4, Zeilen 33-60 Seite 5, Zeilen 45-53, 65 Seite 6, Zeile 1 -----	1-13
Y	EP 1 435 366 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]) 7. Juli 2004 (2004-07-07) Absätze [0011] - [0017], [0026], [0032]; Ansprüche 1-19 -----	1-13
Y	US 5 770 635 A (LEE THOMAS B [US] ET AL) 23. Juni 1998 (1998-06-23) Spalte 2, Zeilen 47-54; Anspruch 1 Seite 6, Zeile 57 - Spalte 9, Zeile 32 ----- -/-	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" 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 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 anderen 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
23. März 2012		29/03/2012
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 Clement, Silvia

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 721 285 A (NAKAMOTO HIDEO [JP] ET AL) 24. Februar 1998 (1998-02-24) Spalte 4, Zeilen 16-19, 42-53; Beispiel 1; Tabelle 1 Seite 9, Zeilen 12-15 Seite 13, Zeilen 47-52 Seite 14, Zeilen 29-39 -----	1-13
A	EP 0 476 337 A1 (BASF AG [DE]) 25. März 1992 (1992-03-25) Ansprüche 1-4 -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/072481

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3938062	A1	23-05-1991	CA 2028678 A1 17-05-1991
		DE 3938062 A1	23-05-1991
		EP 0432444 A1	19-06-1991
		JP 3185019 A	13-08-1991

EP 1435366	A1	07-07-2004	AT 404603 T 15-08-2008
		AU 2003300436 A1	10-08-2004
		BR 0317211 A	01-11-2005
		CA 2511811 A1	29-07-2004
		CN 1732196 A	08-02-2006
		DK 1435366 T3	24-11-2008
		EP 1435366 A1	07-07-2004
		ES 2309274 T3	16-12-2008
		MX PA05007274 A	10-02-2006
		PT 1435366 E	28-10-2008
		WO 2004063243 A1	29-07-2004

US 5770635	A	23-06-1998	CA 2132597 A1 23-03-1995
		US 5478494 A	26-12-1995
		US 5770635 A	23-06-1998

US 5721285	A	24-02-1998	AU 697505 B2 08-10-1998
		AU 4221796 A	08-08-1996
		CN 1138056 A	18-12-1996
		EP 0723989 A2	31-07-1996
		TW 404962 B	11-09-2000
		US 5721285 A	24-02-1998

EP 0476337	A1	25-03-1992	CA 2050226 A1 07-03-1992
		DE 4028211 A1	12-03-1992
		EP 0476337 A1	25-03-1992
		US 5162385 A	10-11-1992
