PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 :
C08G 65/26, 18/48, 18/50, 18/32

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/63276

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Oktober 2000 (26.10.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02964

(22) Internationales Anmeldedatum: 3. April 2000 (03.04.00)

(30) Prioritätsdaten:
199 16 647.1 14. April 1999 (14.04.99) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–51368 Leverkussen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: DIETRICH, Karl–Werner [DE/DE]; Am Thelen Siefen 8, D–51519 Odenthal (DE). HEINEMANN, Torsten [DE/DE]; Am Park 30, D–53721 Siegburg (DE). DIETRICH, Manfred [DE/DE]; Dresdener Strasse 16, D–51373 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D–51368 Leverkussen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: POLYOL MIXTURE FOR THE PREPARATION OF RIGID POLYURETHANE FOAMS

(54) Bezeichnung: POLYOLGEMISCH FÜR DIE HERSTELLUNG VON POLYURETHAN–HARTSCHÄUMEN

(57) Abstract

The invention relates to polyol mixtures which are suitable for the preparation of rigid polyurethane foams and contain addition products resulting from the addition of alkylene oxide to aromatic diamines or polyamines. The invention further relates to rigid foams produced with said polyol mixtures.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft für die Herstellung von Polyure than–Hartschäumen geeignete Polyolgemische, die Additionsprodukte von Alkylenoxid an aromatische Di– oder Polyamine enthalten, sowie mit diesen Polyolgemischen hergestellte Hartschäume.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

Polyolgemisch für die Herstellung von Polyurethan-Hartschäumen

Die vorliegende Erfindung betrifft für die Herstellung von Polyurethan-Hartschäumen geeignete Polyolgemische, die Additionsprodukte von Alkylenoxid an aromatische Di- oder Polyamine enthalten, sowie mit diesen Polyolgemischen hergestellte Hartschäume.

Hartschaumpolyetherpolyole besitzen üblicherweise eine Viskosität von 2.000 bis 15.000 mPas bei 25°C, in Ausnahmefällen findet man Grundpolyole auch mit Viskositäten von bis zu 40.000 mPas bei 25°C. Üblicherweise werden Polyole mit OH-Zahlen von 350 bis 500 eingesetzt. Bei ihrer Herstellung wird in der Regel ein Starter mit aktiven Wasserstoffatomen, z. B. ein Polyalkohol wie Sucrose oder Sorbit oder ein primäres oder sekundäres Polyamin, z. B. Ethylendiamin oder Toluylendiamin, mit einem Alkyloxid unter Mitverwendung eines basischen Katalysators umgesetzt. Speziell bei Aminen wird oft so vorgegangen, daß zunächst je ein Alkylenoxid pro NH-Gruppe an das Amin angelagert wird. Die Anlagerung von weiteren Alkylenoxid geschieht dann erst nach Zugabe von basischem Katalysator, z.B. KOH. Hierdurch wird der gesamte Prozeß kompliziert und verlangsamt. Dies ist besonders ausgeprägt bei den technisch interessanten auf aromatischen Aminen gestarteten PO-Polyethern. Derartige Polyether besitzen einen sehr günstigen Einfluß auf Wärmeleitzahlen, Festigkeit, Aushärtung und Treibmittel-(Alkan-)Löslichkeit.

Polyether auf Basis aromatischer Amine, in denen je NH-Gruppe maximal ein Alkylenoxid, vorzugsweise überwiegend Propylenoxid (PO), addiert wird, können in einem Einstufenverfahren hergestellt werden. Bislang hatten derartige Produkte trotz ihrer einfachen Zugänglichkeit und ihrer Wirtschaftlichkeit bisher nur geringe technische Bedeutung, da derartige Produkte eine zu hohe Viskosität aufweisen bzw. bei Raumtemperatur fest sind.

EP-A 826 708 offenbart Polyolgemische, die Additionsprodukte von Alkylenoxiden an primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweisende Di- oder Polyamine sowie

Rizinusöl und/oder Reaktionsprodukte der genannten Additionsprodukte mit Rizinusöl enthalten. Die Additionsprodukte weisen OH-Zahlen von mindestens 500 auf. Daneben können im Polyolgemisch auch weitere, mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome und ein Molekulargewicht von 200 bis 12.500 g/mol aufweisende Verbindungen wie Polyetherpolyole oder Polyesterpolyole enthalten sein.

Es wurde nun gefunden, daß Additionsprodukte von Alkylenoxid an primäre und sekundäre Di- und Polyamine, wobei maximal je ein Alkylenoxidmolekül pro NH-Gruppe angelagert wird, sich hervorragend verarbeiten lassen, wenn sie vermischt werden mit anderen Polyether- oder Polyesterpolyolen, die OH-Zahlen von 250 bis 500 aufweisen. Hierbei wird das Additionsprodukt vor, bei oder nach der Herstellung mit einem niedrigviskosen Polyol vermischt. Besonders überraschend ist, daß diese kurzkettigen aminischen Polyole auch bei niedriger Konzentration bereits einen unerwartet günstigen Einfluß auf die Aushärtung und damit auf die Formverweilzeit der Schaumstoffe haben.

Gegenstand der Erfindung sind somit Polyolgemische, die a) 5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Additionsprodukt(e) von Alkylenoxid an aromatisches Di- oder Polyamin, wobei im Additionsprodukt das molare Verhältnis von Alkylenoxid zu an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatomen im aromatischen Di- oder Polyamin maximal 1:1 beträgt, und b) 40 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 90 Gew.-% Polyole mit OH-Zahlen von 250 bis 500 enthält.

Bevorzugt eingesetzte Polyole mit OH-Zahlen von 250 bis 500 sind Polyetherpolyole (insbesondere Poly(oxyalkylen)polyole) und Polyesterpolyole.

Die Herstellung der Polyetherpolyole erfolgt nach bekannten Methoden, vorzugsweise durch basenkatalysierte Polyaddition von Alkylenoxiden an polyfunktionelle, aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen, wie z.B. Alkohole oder Amine. Bespielhaft seien genannt: Ethylenglykol, Diethylen-

glykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Hexamethylenglykol, Bisphenol A, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Rohrzucker, abgebaute Stärke, Wasser, Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Anilin, Benzylamin, o- und p-Toluidin, α,β- Naphthylamin, Ammoniak, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und/oder 1,6-Hexamethylendiamin, o-, m-, und p-Phenylendiamin, 2,4-, 2,6-Toluylendiamin, 2,2`-, 2,4- und 4,4`-Diaminodiphenylmethan und Diethylendiamin.

Als Alkylenoxide kommen bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid sowie deren Mischungen zum Einsatz. Der Aufbau der Polyetherketten durch Alkoxylierung kann nur mit einem monomeren Epoxid durchgeführt werden, aber auch statistisch oder auch blockweise mit zwei oder drei unterschiedlichen monomeren Epoxiden erfolgen.

Verfahren zur Herstellung solcher Polyetherpolyole werden in "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", in "Reaction Polymers" sowie z.B. in US-A 1 922 451, US-A 2 674 619, US-A 1 922 459, US-A 3 190 927 und US-A 3 346 557 beschrieben.

Methoden zur Herstellung von Polyesterpolyolen sind ebenfalls gut bekannt und z.B. beschrieben in den beiden oben genannten Literaturstellen ("Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", "Reaction Polymers"). Die Polyesterpolyole werden i.a. durch Polykondensation von mehrfunktionellen Carbonsäuren oder deren Derivaten, wie z.B. Säurechloriden oder –anhydriden, mit mehrfunktionellen Hydroxylverbindungen hergestellt.

Als mehrfunktionelle Carbonsäuren können beispielsweise verwendet werden: Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure oder Maleinsäure.
Als mehrfunktionelle Hydroxylverbindungen können beispielsweise verwendet werden: Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol,

Dipropylenglykol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Triethylolpropan oder Glycerin.

Die Herstellung der Polyesterpolyole kann weiterhin auch durch Ringöffnungspolymerisation von Lactonen (z.B. Caprolacton) mit Diolen und/oder Triolen als Starter erfolgen.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Polyolgemische bezogen auf die Gesamtmenge an Additionsprodukt(en) von Alkylenoxid an aromatisches Di- oder Polyamin 30 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% eines Polyols mit einer Viskosität kleiner 3000 mPas (25°C), bevorzugt kleiner 2000 mPas (25°C).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Polyolgemische bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Polyolgemischs, eines Phthalsäure-, Terephthalsäure-, oder Adipinsäureesters mit einer OH-Zahl von 200 bis 400, bevorzugt 250 bis 300.

Derartige Polyester haben erfahrungsgemäß einen sehr günstigen Einfluß auf die Wärmeleitzahl, andererseits wird durch ihren Zusatz in der Regel die Aushärtung des Schaumstoffes verzögert. Durch die hohen Reserven, die die erfindungsgemäßen Polyolgemische bezüglich Aushärtung besitzen, lassen sich derartige Konzentrationen an aromatischen Estern mitverwenden, ohne daß die Formverweilzeit der Schaumstoffe negativ beeinflußt wird.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Polyolgemische bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Polyolgemisch, eines Polypropylenglykols mit einer OH-Zahl von 100 bis 300.

Zur Herstellung der Additionsverbindungen können als Alkylenoxide beispielsweise Ethylenoxid (EO), Propylenoxid (PO), Butylenoxid, Dodecyloxid oder Styroloxid eingesetzt werden; bevorzugt wird Propylenoxid verwendet.

Als Starterverbindungen für die Herstellung der Additionsverbindungen werden aromatische Di- oder Polyamine eingesetzt, die primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweisen, z.B. Phenylendiamine, Toluylendiamine (2,3-Toluylendiamin, 3,4-Toluylendiamin, 2,4-Toluylendiamin, 2,5-Toluylendiamin, 2,6-Toluylendiamin oder Gemische der genannten Isomeren), Diaminodiphenylmethane (2,2'-Diaminodiphenylmethan, 2,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan oder Gemische dieser Isomeren) und deren höhere Homologe oder Naphthalindiamine wie 1,8-Naphthalindiamin. Bevorzugt sind o-Toluylendiamin (Gemisch aus 2,3-Toluylendiamin und 3,4-Toluylendiamin), Diphenylmethandiamin oder dessen höhere Homologe und 1,8-Naphthalindiamin.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyolgemische kann man das niedrigviskose Polyol im Reaktionsgefäß vorlegen, das Amin zugeben und dann mit Alkylenoxid umsetzen. Man kann auch das niedrigviskose Polyol direkt nach der Reaktion im Gefäß zusetzen, oder man führt die Additionsverbindung in noch warmen Zustand mit dem eine OH-Zahl im Bereich von 250 bis 500 aufweisenden Polyol über eine Mischstation beim Abfüllvorgang zusammen.

Gegenstand der Erfindung sind auch Polyurethan-Hartschäume, erhältlich durch Umsetzung eines erfindungsgemäßen Polyolgemischs mit Di- und/oder Polyisocyanaten, Treibmitteln sowie gegebenenfalls Schaumstabilisatoren, Aktivatoren und anderen Schaumzusatzmitteln.

Als Di- oder Polyisocyanate kommen aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate in Frage, wie sie in Justus Liebigs Annalen der Chemie 562 (1949) 75 beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel

$Q(NCO)_n$

in der

n eine ganze Zahl von 2 bis 4, vorzugsweise 2, und

Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen, 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.

Bevorzugt sind Polyisocyanate, wie sie in der DE-OS 2 832 253 beschrieben werden. Besonders bevorzugt eingesetzt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren ("TDI"), Polyphenyl-polymethylen-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 Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. vom 4,4′- und/oder 2,4′-Diphenylmethandiisocyanat ableiten.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Treibmittel sind Wasser, Alkane wie n-Pentan, iso-Pentan, Gemische aus n- und iso-Pentan, Cyclopentan, Cyclohexan, Mischungen aus Butanisomeren und den genannten Alkanen, Dialkylether wie Dimethylether oder Methylbutylether, Cycloalkylenether wie Furan, teilhalogenierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe wie 1,1,1-Dichlorfluorethan (R 141b), teilfluorierte Kohlenwasserstoffe wie Tetrafluorethan (R 134 oder R 134a), 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-propan (R 356) oder 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (R 245fa) und Schwefelhexafluorid. Weitere Beispiele für Treibmittel sowie Einzelheiten über die Verwendung, von

Treibmitteln sind in Vieweg und Höchtlen (Hrsg.): Kunststoff-Handbuch, Band VII, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, S. 108f, S. 453ff und S. 507ff beschrieben.

Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem Polyethersiloxane, speziell wasserlösliche Vertreter, zum Einsatz. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß ein Copolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z.B. in US-A 2 834 748, US-A 2 917 480 und US-A 3 629 308 beschrieben. Von besonderem Interesse sind vielfach über Allophanatgruppen verzweigte Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Copolymere gemäß DE-A 25 58 523.

Beispiele für geeignete Katalysatoren sind organische Zinnverbindungen, wie Zinn(II)salze organischer Carbonsäuren, z.B. Zinn(II)acetat), Zinn(II)octoat, Zinn(II)ethylhexoat und Zinn(II)laurat und die Dialkylzinn(IV)salze z.B. Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat und Dioctylzinndiacetat. Weitere Beispiele für geeignete Katalysatoren Triethylendiamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, Tetramethylendiamin, 1-Methyl-4-dimethylaminoethylpiperazin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N',N''-Tris-(dimethylaminopropyl)hexahydrotriazin, Dimethylaminopropylformamid, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetrametylbutandiamin, Tetrametylhexandiamin, Pentamethyldiethylentriamin, Tetramethyldiaminoethylether, Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Azabicyclo[3.3.0]octan, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2,3-Dimethyl-3,4,5,6,-tetrahydropyrimidin, Triethanolamin, Diethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Ethyldiethanolamin, Dimethylethanolamin, Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Tetramethylammoniumhydroxid, Kaliumacetat, Natriumacetat, Natriumhydroxid oder Gemische dieser oder ähnlicher Katalysatoren.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls mitzuverwendenden 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 in Vieweg und Höchtlen (Hrsg.): Kunststoff-Handbuch, Band VII, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, S. 103 - 113 beschrieben.

Zur Herstellung von Polyurethan-Hartschäumen werden die Reaktionskomponenten nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymerverfahren oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung gebracht, wobei man sich vorzugsweise maschineller Einrichtungen bedient wie sie in US-PS 2 764 565 beschrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen, die hierfür eingesetzt werden können, werden in Vieweg und Höchtlen (Hrsg.): Kunststoff-Handbuch, Band VII, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, S. 121 bis 205 beschrieben.

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. In der Form schäumt das schaumfähige 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 vorgehen, dass man in die Form so viel schaumfähiges Reaktionsgemisch einträgt, daß der gebildete Schaumstoff die Form gerade ausfüllt. Man kann aber auch so arbeiten, dass man mehr schaumfähiges Reaktionsgemisch in die Form einträgt, als zur Ausfüllung des Forminneren mit Schaumstoff notwendig ist. Im letztgenannten Fall wird somit unter sog. „overcharging“ gearbeitet; eine derartige Verfahrensweise ist z. B. aus US-PS 3 178 490 und US-PS 3 182 104 bekannt.

Bei der Formverschäumung werden vielfach an sich bekannte „äußere Trennmittel" wie Siliconöle mitverwendet. Man kann aber auch sogenannte „innere Trennmittel", verwenden, gegebenenfalls im Gemisch mit äußeren Trennmitteln, wie dies beispielsweise aus DE-OS 21 21 670 und DE-OS 23 07 589 hervorgeht.

Selbstverständlich können aber auch Schaumstoffe durch Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten Doppeltransportbandverfahren (s. „Kunststoffhandbuch", Band VII, Carl Hanser Verlag, München Wien, 3. Auflage 1993, S. 148) hergestellt werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Hartschäume zur Wärmedämmung. Die erfindungsgemäßen Schaumstoffe können mit Vorteil bei allen Anwendungen der Wärmedämmung eingesetzt werden. Erfindungsgemäß bevorzugt ist der Einsatz als Dämmstoff in Kältegeräten, da hier die Kombination guter Wärmedämmung, hoher Festigkeit, guter Pentanlöslichkeit (Treibmittel) und schneller Aushärtung (kurze Formverweilzeit) besonders zum Tragen kommt. Die erfindungsgemäßen Hartschaumstoffe können beispielsweise als Zwischenschicht in Verbundelementen oder zum Ausschäumen von Hohlräumen von Kühl- und Gefriergeräten verwendet werden. Sie finden aber auch Anwendung im Bauwesen oder zur Wärmedämmung von Fernwärmerohren und Containern.

Beispiele

Polyol A

In einem für Umsetzungen mit Alkylenoxiden geeignetem 100 l Reaktor werden 9 kg eines Isomerengemisches aus 2,3- und 3,4-Toluylendiamin vorgelegt und nach gründlichem Spülen mit Stickstoff bei 110 bis 125° C und 2 bis 3 bar Stickstoff inerhalb von 2 Stunden 15 kg Propylenoxid (3,5 Mol/Mol Toluylendiamin) zudosiert. Nach 2 Stunden Nachreaktion wird das Reaktionsgemisch abgekühlt. Man erhält 24 kg eines Polyethers der OH–Zahl 605.

Polyol B

Ein durch anionische Polyaddition von 1,2-Propylenoxid an eine Mischung von Sucrose, Ethylenglykol und Wasser erhaltener Polyether mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 550 g/mol und einer OH-Zahl von 440.

Polyol C

Ein durch anionische Polyaddition von 1,2-Propylenoxid an eine Mischung von Sucrose, Ethylenglykol und Wasser erhaltener Polyether mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 350 g/mol und einer OH-Zahl von 380.

Polyol D

Polyesterpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 380 g/mol und einer OH-Zahl von 300, erhalten durch Polykondensation von Phthalsäurenanhydrid mit Diethylenglykol.

Schaumherstellung

Aus den Polyethern A, B, C, D wird eine Mischung im Gewichtsverhältnis 30:40:20:10 hergestellt. Diese Mischung wird gemäß Tabelle 1 auf einer Hochdruckmaschine HK 270 der Fa. Hennecke bei 20°C zu Polyurethan-Hartschaumstoff verarbeitet. Die an diesem Schaum gemessenen mechanischen Parameter sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tab. 1

Polyolmischung [Gew.-Tle]	100
Silikonstabilisator [Gew.-Tle]	2
Katalysator 1 [Gew.-Tle]	1
Katalysator 2 [Gew.-Tle]	0.5
Wasser [Gew.-Tle]	2
Cyclopentan [Gew.-Tle]	17
Isocyanat [Gew.-Tle]	156

Katalysator 1: Dimethycyclohexylamin

Katalysator 2: Pentamethyldiethylentriamin

Silikonstabilisator: handelsüblicher Silikonstabilisator (Tegostab® B 8443, Th. Goldschmidt AG, D- Essen)

Isocyanat: polymeres MDI (Desmodur® 44V20, Bayer AG, D-51368 Leverkusen)

Tab. 2

Freie Rohdichte [kg/m³]	21,4
Kernrohdichte [kg/m³]	32,0
Wärmeleitzahl nach DIN 52616-77 (mW/m·K)	19,8
Druckfestigkeit nach DIN 52421-84 (MPa)	0,14
Formstabilität nach DIN 53431-77 (3h, -30°C); Dimensionsänderung in %	0

Patentansprüche

1. Polyolgemisch, das

   a) 5 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Additionsprodukt(e) von Alkylenoxid an aromatisches Di- oder Polyamin, wobei im Additionsprodukt das molare Verhältnis von Alkylenoxid zu an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatomen im aromatischen Di- oder Polyamin maximal 1:1 beträgt, und

   b) 40 bis 95 Gew.-% Polyether- und/oder Polyesterpolyole mit OH-Zahlen von 250 bis 500 enthält.

2. Polyolgemisch gemäß Anspruch 1, das bezogen auf die Gesamtmenge an Additionsprodukt(en) von Alkylenoxid an aromatisches Di- oder Polyamin 30 bis 70 Gew.-% eines Polyols mit einer Viskosität kleiner 3000 mPas (25°C) enthält.

3. Polyolgemisch gemäß Anspruche 1 oder 2, das bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Polyolgemischs, eines Phthalsäure-, Terephthalsäure-, oder Adipinsäureesters mit einer OH-Zahl von 200 bis 400 enthält.

4. Polyolgemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, das bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Polyolgemisch, Polypropylen-Glykol mit einer OH-Zahl von 100 bis 300 enthält.

5. Polyolgemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem das Alkylenoxid Propylenoxid ist.

6. Polyolgemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem als aromatisches Diamin o-Toluylendiamin eingesetzt wird.

7. Polyolgemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem als aromatisches Di- oder Polyamin Diphenylmethandiamin oder dessen höhere Homologe eingesetzt werden.

8. Polyolgemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem als aromatisches Diamin 1,8-Naphthalindiamin eingesetzt wird.

9. Polyurethan-Hartschaum, erhältlich durch Umsetzung eines Polyolgemischs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 mit Di- und/oder Polyisocyanaten, Treibmitteln sowie gegebenenfalls Schaumstabilisatoren, Aktivatoren und anderen Schaumzusatzmitteln.

10. Verwendung des Hartschaums gemäß Anspruch 9 zur Wärmedämmung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No
PCT/EP 00/02964

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G65/26 C08G18/48 C08G18/50 C08G18/32

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 7 C08G

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 421 871 A (KORCZAK ALEXANDER ET AL) 20 December 1983 (1983-12-20) column 1, line 44 -column 2, line 58 claims 1,6,12	1,5,6,9
A	EP 0 001 800 A (MOBAY CHEMICAL CORP) 16 May 1979 (1979-05-16) page 1, line 1 -page 4, line 10 examples 3,17; tables 1,2	1,6,9
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 26, 26 December 1988 (1988-12-26) Columbus, Ohio, US; abstract no. 232192m, XP000060683 abstract & JP 63 137917 A (TOYODA GOSEI CO. LTD.) 9 June 1988 (1988-06-09)	1

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 August 2000	22/08/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Neugebauer, U

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte ional Application No
PCT/EP 00/02964

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 5 886 062 A (HEINEMANN TORSTEN ET AL) 23 March 1999 (1999-03-23) cited in the application examples 2,3 column 1, line 5 -column 2, line 40	1-6,9,10

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter onal Application No
PCT/EP 00/02964

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4421871 A	20-12-1983	US 4391728 A	05-07-1983
		GB 2112386 A	20-07-1983
EP 0001800 A	16-05-1979	CA 1103700 A	23-06-1981
		DE 2758614 A	10-05-1979
		IT 1106316 B	11-11-1985
		JP 1551233 C	23-03-1990
		JP 54085300 A	06-07-1979
		JP 62005935 B	07-02-1987
		JP 1359163 C	13-01-1987
		JP 55086811 A	01-07-1980
		JP 56032327 B	27-07-1981
		US 4209609 A	24-06-1980
JP 63137917 A	09-06-1988	NONE	
US 5886062 A	23-03-1999	DE 19634700 A	05-03-1998
		BR 9704523 A	22-12-1998
		CA 2213925 A	28-02-1998
		EP 0826708 A	04-03-1998
		JP 10101763 A	21-04-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/02964

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G65/26 C08G18/48 C08G18/50 C08G18/32

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 421 871 A (KORCZAK ALEXANDER ET AL) 20. Dezember 1983 (1983-12-20) Spalte 1, Zeile 44 -Spalte 2, Zeile 58 Ansprüche 1,6,12 ---	1,5,6,9
A	EP 0 001 800 A (MOBAY CHEMICAL CORP) 16. Mai 1979 (1979-05-16) Seite 1, Zeile 1 -Seite 4, Zeile 10 Beispiele 3,17; Tabellen 1,2 ---	1,6,9
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 26, 26. Dezember 1988 (1988-12-26) Columbus, Ohio, US; abstract no. 232192m, XP000060683 Zusammenfassung & JP 63 137917 A (TOYODA GOSEI CO. LTD.) 9. Juni 1988 (1988-06-09) ---	1
	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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
11. August 2000	22/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Neugebauer, U

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int[illegible]ionales Aktenzeichen
PCT/EP 00/02964

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 886 062 A (HEINEMANN TORSTEN ET AL) 23. März 1999 (1999-03-23) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 2,3 Spalte 1, Zeile 5 -Spalte 2, Zeile 40	1-6,9,10

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/02964

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4421871 A	20-12-1983	US 4391728 A	05-07-1983
		GB 2112386 A	20-07-1983
EP 0001800 A	16-05-1979	CA 1103700 A	23-06-1981
		DE 2758614 A	10-05-1979
		IT 1106316 B	11-11-1985
		JP 1551233 C	23-03-1990
		JP 54085300 A	06-07-1979
		JP 62005935 B	07-02-1987
		JP 1359163 C	13-01-1987
		JP 55086811 A	01-07-1980
		JP 56032327 B	27-07-1981
		US 4209609 A	24-06-1980
JP 63137917 A	09-06-1988	KEINE	
US 5886062 A	23-03-1999	DE 19634700 A	05-03-1998
		BR 9704523 A	22-12-1998
		CA 2213925 A	28-02-1998
		EP 0826708 A	04-03-1998
		JP 10101763 A	21-04-1998