

(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

22. Dezember 2016 (22.12.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/202912 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/66 (2006.01) *C08G 18/09* (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) *C08K 5/11* (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01) *C08G 18/40* (2006.01)
C08J 9/08 (2006.01) *C08G 18/48* (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01) *C08G 18/42* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/063853

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. Juni 2016 (16.06.2016)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

15172672.6 18. Juni 2015 (18.06.2015) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; Carl-Bosch-Str. 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: GIESKER, Christiane; Hiärm-Grupe-Str. 30, 49080 Osnabrück (DE). ELBING, Mark; Bürgerwohlsweg 31b, 28215 Bremen (DE). KROGMANN, Jörg; Lerchenstr. 15, 49393 Lohne (DE). LAX, Patrick; Parkweg 7, 49448 Lemförde (DE).

(74) Anwalt: HERZOG FIESSEN & PARTNER PATENTANWÄLTE PARTG MBB; Andreas Altmann, Isartorplatz 1, 80331 München (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A RIGID POLYURETHANE FOAM

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHAN-HARTSCHAUMSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a rigid polyurethane or polyisocyanurate foam, by converting at least one polyisocyanate, and a polyol composition (PZ), wherein the polyol composition (PZ) contains at least one compound with at least two hydrogen atoms, which are reactive towards isocyanate groups, and at least one compound (I) selected from the group consisting of dicarboxylic acid diesters of dicarboxylic acids with 2 to 18 C atoms and tricarboxylic acid triesters of tricarboxylic acids with 3 to 18 C atoms. At least one propellant is used during the conversion process. The invention further relates to rigid polyurethane or polyisocyanurate foams which are obtained or can be obtained using such a method and to a polyol composition (PZ) at least containing a compound with at least two hydrogen atoms, which are reactive towards isocyanate groups, and at least one compound (I) selected from the group consisting of dicarboxylic acid diesters of dicarboxylic acids with 2 to 18 C atoms and tricarboxylic acid triesters of tricarboxylic acids with 3 to 18 C atoms. The invention also relates to the use of such a polyol composition (PZ) in the production of rigid polyurethane or polyisocyanurate foams and to the use of a rigid polyurethane or polyisocyanurate foam according to the invention as insulating materials or for producing insulating materials, preferably insulating panels, sandwich elements, hot water tanks, boilers, cooling equipment, insulating foams, cooling devices, or freezing devices.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffs, umfassend die Umsetzung von mindestens einem Polyisocyanat, und einer Polyolzusammensetzung (PZ), wobei die Polyolzusammensetzung (PZ) mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen enthält und mindestens eine Verbindung (I) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dicarbonsäurediestern von Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen und Tricarbonsäuretriestern von Tricarbonsäuren mit 3 bis 18 C-Atomen, wobei bei der Umsetzung mindestens ein Treibmittel eingesetzt wird. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffe, erhältlich oder erhalten nach einem derartigen Verfahren, sowie eine Polyolzusammensetzung (PZ), mindestens enthaltend eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen und mindestens eine Verbindung (I) ausgewählt aus der

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2016/202912 A1



Gruppe bestehend aus Dicarbonsäurediestern von Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen und Tricarbonsäuretriestern von Tricarbonsäuren mit 3 bis 18 C-Atomen. Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung einer derartigen Polyolzusammensetzung (PZ) zur Herstellung von Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen sowie die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polyurethan- oder Polyisocyanuratschaumstoffs als oder zur Herstellung von Isoliermaterialien, vorzugsweise Dämmplatten, Sandwichelementen, Warmwasserspeichern, Boilern, Kühlapparaturen, Isolierschäumen, Kühlgeräten oder Gefriergeräten.

Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffs, umfassend die Umsetzung von mindestens einem Polyisocyanat, und einer Polyolzusammensetzung (PZ), wobei die Polyolzusammensetzung (PZ) mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen enthält und mindestens eine Verbindung (I) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- 10 Dicarbonsäurediestern von Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen und Tricarbonsäuretriestern von Tricarbonsäuren mit 3 bis 18 C-Atomen, wobei bei der Umsetzung mindestens ein Treibmittel eingesetzt wird. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffe, erhältlich oder erhalten nach einem derartigen Verfahren, sowie eine Polyolzusammensetzung (PZ), mindestens enthaltend eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen und mindestens eine Verbindung (I) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dicarbonsäurediestern von Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen und Tricarbonsäuretriestern von Tricarbonsäuren mit 3 bis 18 C-Atomen. Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung einer derartigen Polyolzusammensetzung (PZ) zur Herstellung von Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen.
- 15
- 20 Polyurethan- und Polyisocyanurat-Hartschaumstoffe sind seit langem bekannt und werden vorwiegend zur Wärme- und Kälteisolation, z. B. in Kühlgeräten, in Warmwasserspeichern, in Fernwärmerohren oder im Bauwesen, beispielsweise in Sandwichelementen, eingesetzt.
- 25 Ihre Herstellung erfolgt zumeist durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen in Anwesenheit von Katalysatoren, Treibmitteln sowie Hilfs- und/oder Zusatzstoffen.
- 30 Wesentliche Anforderungen an Polyurethan-Hartschaumstoffe sind eine niedrige Wärmeleitfähigkeit, eine gute Fließfähigkeit, eine ausreichende Haftung des Schaums an den Deckschichten und gute mechanische Eigenschaften.
- 35 Insbesondere bei Polyurethan-Hartschaumstoffen, die unter Verwendung von Wasser als Treibmittel hergestellt werden, ist die Haftung der Schaumstoffe häufig unzureichend. US 5798533 beschreibt die Verwendung spezieller Katalysatoren zur Verbesserung der Haftung von rein wassergetriebenen Hartschäumen zur Verbesserung der Haftung zu Polystyrol oder ABS für den Einsatz in Kühlgeräten. Dies kann jedoch die Fließfähigkeit und mechanischen Eigenschaften der Schaumstoffe negativ beeinflussen. WO 2004/009667 beschreibt die Verwendung von Graft-Polyolen in rein wassergetriebenen Hartschaum-Systemen zur Verringerung der Versprödung des Schaums sowie der Verbesserung der Haftung zu anderen Substraten. Graft-Polyole sind jedoch teuer und häufig unverträglich mit anderen Bestandteilen der Polyurethan-Systeme. EP 1806374 beschreibt Polyurethan-Hartschaumstoffe für Kühlgeräte mit verbesserter Haftung durch Verwendung von alkoxylierten Monoaminen wie z.B. Anilin. Diese
- 40

Verbindungen können jedoch die Verarbeitungseigenschaften der Schaumstoffe negativ beeinflussen.

Polyurethan-Hartschaumstoffe, die ganz oder überwiegend unter Verwendung von Wasser als

- 5 Treibmittel hergestellt werden, weisen eine verbesserte Haftung auf, wenn das Schaumsystem Rizinusöl und eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkylencarbonate, Kohlensäureamide und Pyrrolidone, enthält.

US 2008051481 beschreibt flammgeschützte Polyurethan-Hartschaumstoffe, die unter Verwen-

- 10 dung von halogenierten, insbesondere bromierten Polyolen hergestellt wurden. Als Treibmittel werden vorzugsweise physikalische Treibmittel, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Wasser als Co-Treibmittel, verwendet. Um die Haftung dieser Produkte zu verbessern, wird der Einsatz von Haftvermittlern beschrieben. Neben einer Reihe von anderen Stoffen, wird auch die Verwendung von Propylencarbonat oder Rizinusöl vorgeschlagen.

15

Die in US 2008051481 beschriebenen halogenierten Flammschutzmittel sind jedoch für den Einsatz in Kühlgeräten ungeeignet.

- WO 2011/039082 A1 offenbart Polyurethan-Hartschaumstoffe, die ganz oder überwiegend unter Verwendung von Wasser als Treibmittel hergestellt werden, eine verbesserte Haftung aufweisen, wenn das Schaumsystem Rizinusöl und eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkylencarbonate, Kohlensäureamide und Pyrrolidone, enthält. Bei diesen Systemen werden sehr gute Haftungswerte erreicht. Die Formulierungen sind jedoch für längere Lagerung ungeeignet, da es zur Zersetzung der Einsatzstoffe kommen kann, wobei es zu einer Gasentwicklung kommen kann.

25

Der vorliegenden Erfindung lag demgemäß die Aufgabe zugrunde, Polyurethan-Hartschaumstoffe und Polyisocyanurat-Hartschaumstoffe bzw. Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen, die gute Haftungswerte aufweisen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Polyurethan-Hartschaumstoffe und Polyisocyanurat-Hartschaumstoffe bzw. Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen, die aus phasenstabilen Komponenten hergestellt werden können. Eine weitere der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe war es, die eingesetzte Menge an organischen Carbonaten in der Polyolzusammensetzung zu reduzieren.

35

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffs, umfassend die Umsetzung von

40

- a) mindestens einem Polyisocyanat, und
b) einer Polyolzusammensetzung (PZ),

wobei die Polyolzusammensetzung (PZ) mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen enthält und mindestens eine Verbin-

dung (I) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dicarbonsäurediestern von Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen und Tricarbonsäuretriestern von Tricarbonsäuren mit 3 bis 18 C-Atomen, wobei bei der Umsetzung mindestens ein Treibmittel eingesetzt wird.

- 5 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird eine Polyolzusammensetzung (PZ) eingesetzt. Die Polyolzusammensetzung (PZ) enthält mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen und mindestens eine Verbindung (I) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dicarbonsäurediestern von Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen und Tricarbonsäuretriestern von Tricarbonsäuren mit 3 bis 18 C-Atomen. Dabei kann
10 die Polyolzusammensetzung weitere Komponenten, beispielsweise auch ein chemisches Treibmittel, enthalten. Üblicherweise wird ein im Verfahren eingesetztes physikalisches Treibmittel nicht als Bestandteil der Polyolzusammensetzung betrachtet.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird mindestens ein Treibmittel eingesetzt. Dabei kann
15 das Treibmittel dem mindestens einen Polyisocyanat zugesetzt werden, der Polyolzusammensetzung oder separat zudosiert werden. Vorzugsweise wird das mindestens eine Treibmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Polyolzusammensetzung zugesetzt.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform auch ein
20 Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffs, umfassend die Umsetzung von mindestens einem Polyisocyanat, und einer Polyolzusammensetzung (PZ), wobei die Polyolzusammensetzung (PZ) das mindestens eine Treibmittel enthält.

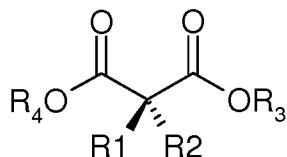
Erfindungsgemäß ist es auch möglich, dass beispielsweise ein Treibmittel der Polyolzusammensetzung (PZ) zugesetzt wird und ein weiteres Treibmittel separat zudosiert wird.
25

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die Umsetzung von mindestens einem Polyisocyanat und einer Polyolzusammensetzung (PZ). Die Polyolzusammensetzung (PZ) enthält mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen und mindestens eine Verbindung (I) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dicarbonsäurediestern von Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen und Tricarbonsäuretriestern von Tricarbonsäuren mit 3 bis 18 C-Atomen.
30

Es wurde überraschend gefunden, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Polyurethan-Hartschaumstoffe und Polyisocyanurat-Hartschaumstoffe erhalten werden, die gute Haftungswerte aufweisen und gleichzeitig die eingesetzten Komponenten eine gute Lagerstabilität aufweisen. Weiterhin ermöglicht es das erfindungsgemäße Verfahren, die eingesetzte Menge an organischen Carbonaten zu reduzieren. Erfindungsgemäß enthält die Polyolzusammensetzung (PZ) organische Carbonate in einer Menge im Bereich von 0 bis 1 Gew.-%, beispielsweise in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 0,75 Gew.-%, weiter bevorzugt in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 0,5 Gew.-%. Erfindungsgemäß ist es auch möglich, dass die Polyolzusammensetzung frei ist von organischen Carbonaten, beispielsweise frei von Alkylencarbonaten.
35
40

Die Polyolzusammensetzung (PZ) enthält mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen und mindestens eine Verbindung (I) wie oben definiert. Vorzugsweise ist die Verbindung (I) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dicarbonsäurediestern der allgemeinen Formel:

5

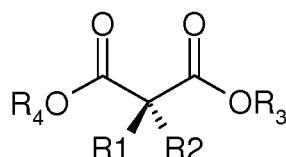


wobei R1 und R2 unabhängig voneinander für H oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen stehen; und
10 R3 und R4 unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen stehen.

Weiter bevorzugt stehen die Reste R1 und R2 für H und die Reste R3 und R4 stehen unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, weiter bevorzugt für einen für einen
15 Alkylrest mit 1 bis 2 C-Atomen. Besonders bevorzugt ist die Verbindung (I) ausgewählt aus Malonsäurediestern. Als besonders geeignet haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung Malonsäurediester ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Malonsäuredimethylester, Malonsäurediethylester, Malonsäuredipropylester, Malonsäuredibutylester, Malonsäuredipentylester, Malonsäuredihexylester, Malonsäuremethyl-ethylester, Malonsäuremethyl-propylester, Ma
20 lonsäuremethyl-butylester, Malonsäuremethyl-pentylester, Malonsäuremethyl-hexylester, Ma
lonsäureethyl-propylester, Malonsäureethyl-butylester, Malonsäureethyl-pentylester, Malonsäu
reethyl-hexylester, Malonsäurepropyl-butylester, Malonsäurepropyl-pentylester, Malonsäure
propyl-hexylester, Malonsäurebutyl-pentylester, Malonsäurebutyl-hexylester und Malonsäu
repentyl-hexylester, insbesondere bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ma
25 lonsäuredimethylester, Malonsäurediethylester, Malonsäuredipropylester, Malonsäuredibutyle
ster, Malonsäuredipentylester, Malonsäuredihexylester und Malonsäuremethyl-ethylester, erwie
sen.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform auch ein
30 Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffs, umfas
send die Umsetzung von mindestens einem Polyisocyanat, und einer Polyolzusammensetzung
(PZ), wobei die Verbindung (I) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dicarbonsäure
diestern der allgemeinen Formel:

35



wobei R1 und R2 unabhängig voneinander für H oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen stehen; und

R3 und R4 unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen stehen.

- Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform auch ein
- 5 Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffs, umfassend die Umsetzung von mindestens einem Polyisocyanat, und einer Polyolzusammensetzung (PZ), wobei die Verbindung (I) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Malonsäurediestern.
- 10 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffs, umfassend die Umsetzung von mindestens einem Polyisocyanat, und einer Polyolzusammensetzung (PZ), wobei die Verbindung (I) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Malonsäuredimethylester, Malonsäurediethylester, Malonsäuredipropylester, Malonsäuredibutylester, Malonsäure-
- 15 redipentylester, Malonsäuredihexylester, Malonsäuremethyl-ethylester, Malonsäuremethyl-propylester, Malonsäuremethyl-butylester, Malonsäuremethyl-pentylester, Malonsäuremethyl-hexylester, Malonsäureethyl-propylester, Malonsäureethyl-butylester, Malonsäureethyl-pentylester, Malonsäureethyl-hexylester, Malonsäurepropyl-butylester, Malonsäurepropyl-pentylester, Malonsäurepropyl-hexylester, Malonsäurebutyl-pentylester, Malonsäurebutyl-hexylester und Malonsäurepentyl-hexylester.
- 20

Dabei können im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Mischungen verschiedener Ester eingesetzt werden. Demgemäß kann die Polyolzusammensetzung (PZ) auch zwei oder mehr Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dicarbonsäurediestern von Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen und Tricarbonsäuretriestern von Tricarbonsäuren mit 3 bis 18 C-Atomen enthalten.

Die Verbindung (I) kann in einer geeigneten Menge eingesetzt werden, wobei die eingesetzte Menge der Verbindung (I) üblicherweise im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das

30 Gewicht der Polyolzusammensetzung (PZ) liegt, bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 7,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyolzusammensetzung (PZ), weiter bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyolzusammensetzung (PZ).

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform auch ein

35 Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffs, umfassend die Umsetzung von mindestens einem Polyisocyanat, und einer Polyolzusammensetzung (PZ), wobei die Verbindung (I) in einer Menge im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyolzusammensetzung (PZ) eingesetzt wird.

40 Die Polyolzusammensetzung (PZ) kann auch weitere Verbindungen enthalten. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass gute Eigenschaften erhalten werden, wenn die Polyolzusammensetzung (PZ) neben der Verbindung (I) eine Fettsäure oder einen Ester einer Fettsäure wie beispielsweise Rizinusöl enthält. Dabei kann die Polyolzusammensetzung auch Mischun-

gen verschiedener Fettsäuren oder Fettsäureester enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet sind insbesondere aliphatische Fettsäuren mit mehr als 10, bevorzugt mehr als 12 C-Atomen oder Ester dieser Fettsäuren, beispielsweise Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Dodecansäure, Tetradecansäure, Erucasäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachidonsäure 5 oder Ricinolsäure.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffs, umfassend die Umsetzung von mindestens einem Polyisocyanat, und einer Polyolzusammensetzung 10 (PZ), wobei die Polyolzusammensetzung (PZ) mindestens eine Fettsäure oder einen Fettsäureester enthält. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffs, umfassend die Umsetzung von mindestens einem Polyisocyanat, und einer Polyolzusammensetzung (PZ), wobei die Polyolzusammensetzung (PZ) Rizinusöl enthält.

15 Auch die Menge der eingesetzten Fettsäure oder des Fettsäureesters, insbesondere des eingesetzten Rizinusöls kann in weiten Bereichen variieren. Üblicherweise liegt die eingesetzte Menge Fettsäure bzw. Fettsäureester, insbesondere die Menge des eingesetzten Rizinusöls im Bereich von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyolzusammensetzung (PZ).

20 Das Rizinusöl kann auch chemisch modifiziert sein, insbesondere durch Anlagerung von Alkylenoxiden. Es ist jedoch bevorzugt, nicht modifiziertes Rizinusöl einzusetzen.

25 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise mindestens ein Treibmittel eingesetzt. Geeignete Treibmittel sind dem Fachmann bekannt.

Als Treibmittel wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise Wasser verwendet, das mit Isocyanatgruppen unter Abspaltung von Kohlendioxid reagiert. Dabei kann das Wasser 30 als alleiniges Treibmittel eingesetzt werden. Es ist auch möglich, das Wasser im Gemisch mit anderen, insbesondere physikalischen Treibmitteln einzusetzen. Erfindungsgemäß ist es auch möglich, dass weitere chemische Treibmittel wie beispielsweise Ameisensäure eingesetzt werden.

35 In Kombination mit Wasser können insbesondere physikalische Treibmittel eingesetzt werden. Dabei handelt es sich um gegenüber den Einsatzkomponenten inerte Verbindungen, die zumeist bei Raumtemperatur flüssig sind und bei den Bedingungen der Urethanreaktion verdampfen. Vorzugsweise liegt der Siedepunkt dieser Verbindungen unter 50°C. Zu den physikalischen Treibmitteln zählen auch Verbindungen, die bei Raumtemperatur gasförmig sind und unter 40 Druck in die Einsatzkomponenten eingebracht bzw. in ihnen gelöst werden, beispielsweise Kohlendioxid, niedrigsiedende Alkane und Fluoralkane oder auch halogenierte Alkene. Die Treibmittel werden zumeist ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkane und/oder Cycloalkane mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylether, Ester, Ketone, Acetale, Fluoralkane mit 1 bis 8

Kohlenstoffatomen, und Tetraalkylsilane mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Tetramethylsilan. Beispielhaft seien genannt Propan, n-Butan, iso und Cyclobutan, n-, iso- und Cyclopentan, Cyclohexan, Dimethylether, Methylethylether, Methylbutylether, Ameisen-säuremethylester, Aceton, sowie Fluoralkane, wie Trifluormethan, Difluormethan, 1,3,3,3-

- 5 Pentafluorpropen, 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan, 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan, 1,1,1,2-Tetrafluorethan, 1,1,1,2,3-Pentafluorpropen, 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbuten, 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen, Difluorethan und Heptafluorpropan. Die genannten physikalischen Treibmittel können allein oder in beliebigen Kombinationen untereinander eingesetzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können cis- oder trans-Isomere oder auch Gemische verschiedener 10 Isomere eingesetzt werden.

Sofern Wasser als alleiniges Treibmittel eingesetzt wird, wird es üblicherweise in einer Menge im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyolzusammensetzung (PZ), eingesetzt, beispielsweise in einer Menge im Bereich von 2,5 bis 7,5 Gew.-%, weiter bevorzugt 15 in einer Menge im Bereich von 3,5 bis 6,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Polyolzusammensetzung (PZ).

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan- oder Polyisocyanat-Hartschaumstoffs, umfassend die Umsetzung von mindestens einem Polyisocyanat, und einer Polyolzusammensetzung (PZ), wobei als Treibmittel Wasser in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyolzusammensetzung (PZ), eingesetzt wird.

Sofern Wasser in Kombination mit einem weiteren Treibmittel eingesetzt wird, wird die eingesetzte Menge Wasser angepasst. Wenn Wasser in Kombination mit einem chemischen oder physikalischen Treibmittel eingesetzt wird, liegt die eingesetzte Menge Wasser üblicherweise im Bereich von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, weiter bevorzugt in einer Menge im Bereich von 0,3 bis 4,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Polyolzusammensetzung (PZ).

30 Die eingesetzte Menge des physikalischen Treibmittels kann in weiten Bereichen variieren.

Erfindungsgemäß wird mindestens ein Polyisocyanat eingesetzt. Prinzipiell können alle geeigneten Polyisocyanate eingesetzt werden. Insbesondere kommen als organische Polyisocyanate alle bekannten organischen Di- und Polyisocyanate in Betracht, vorzugsweise aromatische 35 mehrwertige Isocyanate.

Im einzelnen seien beispielhaft genannt 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und die entsprechenden Isomerengemische, Mischungen aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanaten, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenylpolymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylendiisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden. Häufig werden auch soge-

nannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d.h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispielhaft genannt seien Uretdion-, Carbamat-, Isocyanurat-, Carbodiimid-, Allophanat- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate. Die modifizierten Polyisocyanate können gegebenen-

- 5 falls miteinander oder mit unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z.B. 2,4'-, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Roh-MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat gemischt werden.

Daneben können auch Umsetzungsprodukte von mehrwertigen Isocyanaten mit mehrwertigen 10 Polyolen, sowie deren Mischungen mit anderen Di- und Polyisocyanaten Verwendung finden.

Besonders bewährt hat sich als organisches Polyisocyanat Roh-MDI, insbesondere mit einem NCO-Gehalt von 29 bis 33 Gew.-% und einer Viskosität bei 25°C im Bereich von 150 bis 1000 mPas.

- 15 Die Polyolzusammensetzung (PZ) enthält mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise solche mit OH oder NH-Gruppen.
- 20 Als Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen kommen solche in Betracht, die mindestens zwei reaktive Gruppen, bevorzugt OH-Gruppen, enthalten, insbesondere Polyetheralkohole und/oder Polyesteralkohole mit OH-Zahlen im Bereich von 25 bis 800 mg KOH/g.

- 25 Die eingesetzten Polyesteralkohole werden zumeist durch Kondensation von mehrfunktionellen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, mit mehrfunktionellen Carbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und vorzugsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, 30 Terephthalsäure und die isomeren Naphthalindicarbonsäuren, hergestellt.

Die eingesetzten Polyesteralkohole haben üblicherweise eine Funktionalität im Bereich von 1,5 bis 4.

- 35 Insbesondere kommen Polyetheralkohole, die nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation von Alkylenoxiden an H-funktionellen Startsubstanzen in Gegenwart von Katalysatoren, vorzugsweise Alkalihydroxiden oder Doppelmetallcyanidkatalysatoren (DMC-Katalysatoren), hergestellt werden, zum Einsatz.
- 40 Als Alkylenoxide werden zumeist Ethylenoxid oder Propylenoxid, aber auch Tetrahydrofuran, verschiedene Butylenoxide, Styroloxid, vorzugsweise reines 1,2-Propylenoxid, eingesetzt. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden.

- Als Startsubstanzen kommen insbesondere Verbindungen mit mindestens 2, vorzugsweise 2 bis 8 Hydroxylgruppen oder mit mindestens einer primären Aminogruppe im Molekül zum Einsatz. Als Startsubstanzen mit mindestens 2, vorzugsweise 2 bis 8 Hydroxylgruppen im Molekül
- 5 werden vorzugsweise Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Zuckerverbindungen wie beispielsweise Glucose, Sorbit, Mannit und Saccharose, mehrwertige Phenole, Resole, wie z.B. oligomere Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd und Mannich-Kondensate aus Phenolen, Formaldehyd und Dialkanolaminen sowie Melamin eingesetzt.
- 10 Als Startsubstanzen mit mindestens einer primären Aminogruppe im Molekül werden vorzugsweise aromatische Di- und/oder Polyamine, beispielsweise Phenylendiamine, und 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diamino-diphenylmethan sowie aliphatische Di- und Polyamine, wie Ethylendiamin, eingesetzt. Geeignet sind auch Ethanolamin oder auch Toluoldiamine.
- 15 Die Polyetheralkohole besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 8 und Hydroxylzahlen von vorzugsweise 25 mg KOH/g bis 800 mg KOH/g und insbesondere 150 mg KOH/g bis 570 mg KOH/g.
- 20 Erfnungsgemäß kann die Polyolzusammensetzung (PZ) auch zwei oder mehr Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen enthalten.
- In einer bevorzugten Ausführungsform des erfungsgemäßen Verfahrens enthält die Polyolzusammensetzung (PZ) mindestens einen Polyetheralkohol (P1), der eine Hydroxylzahl im Bereich zwischen 350 und 600 und eine Funktionalität im Bereich zwischen 3,5 und 5,5 aufweist.
- 25 Der Polyetheralkohol (P1) wird vorzugsweise durch Anlagerung von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, vorzugsweise Propylenoxid, an H-Funktionelle Startsubstanzen hergestellt. Als Startsubstanzen werden vorzugsweise die oben aufgeführten Zucker, insbesondere Saccharose oder Sorbit, eingesetzt. Üblicherweise werden die Zucker in Gegenwart von sogenannten Co-Startern, zumeist bei Raumtemperatur flüssigen 2- oder 3-funktionellen Alkoholen, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Ethylenglykol, Propylenglykol, oder Wasser mit den Alkylenoxiden umgesetzt. Als Katalysatoren werden üblicherweise basische Verbindungen, vorzugsweise Kaliumhydroxid, oder Amine eingesetzt.
- 30 Der Polyetheralkohol (P1) wird vorzugsweise in einer Menge von 35-55 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente b), eingesetzt. In diesem Bereich wird eine besonders gute Hafung erzielt, weiterhin kann dabei die Sprödigkeit des Schaums verringert werden.
- 35 Der Polyetheralkohol (P1) wird vorzugsweise in einer Menge von 35-55 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente b), eingesetzt. In diesem Bereich wird eine besonders gute Hafung erzielt, weiterhin kann dabei die Sprödigkeit des Schaums verringert werden.
- 40 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Komponente b) mindestens einen Polyetheralkohol (P2). Hierbei handelt es sich um einen 2- bis 3-funktionellen Polyetheralkohol mit einer Hydroxylzahl im Bereich zwischen 150 und 450 mg KOH/g, Als Startsubstanzen werden vorzugsweise Glycerin und/oder Trimethylolpropan und als Alkylenoxid Ethylenoxid

und/oder Propylenoxid, insbesondere Propylenoxid, eingesetzt. Die Komponente (P2) wird vorzugsweise in einer Menge von 18-35 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente b), eingesetzt. In einer bevorzugten Variante ist der Polyetheralkohol (P2) ein 3-funktioneller Polyetheralkohol mit einer Hydroxylzahl im Bereich zwischen 150 und 420 mg KOH/g.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Komponente (P2) mindestens ein Polyetheralkohol (P2a) und mindestens ein Polyetheralkohol (P2b) eingesetzt.

10 Bei Polyetheralkohol (P2a) handelt es sich um einen dreifunktionellen, vorzugsweise mit Trimethylolpropan gestarteten Polyetheralkohol mit einer Hydroxylzahl im Bereich zwischen 150 und 200 mg KOH/g.

15 Bei Polyetheralkohol (P2b) handelt es sich um einen dreifunktionellen, vorzugsweise mit Glycerin gestarteten Polyetheralkohol mit einer Hydroxylzahl im Bereich zwischen 350 und 420 mg KOH/g.

Durch den Einsatz der Polyetheralkohole (P2) kann die Phasenstabilität der Polyolkomponente verbessert werden.

20 Zu den Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen gehören auch die gegebenenfalls mitverwendeten Kettenverlängerer und Vernetzer. Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften kann sich der Zusatz von difunktionellen Kettenverlängerungsmitteln, tri- und höherfunktionellen Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch 25 Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden vorzugsweise Alkanolamine und insbesondere Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten kleiner als 400, vorzugsweise 60 bis 300.

30 Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon werden zweckmäßigerweise in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Polyolkomponente, eingesetzt.

35 Die Herstellung der Hartschaumstoffe wird üblicherweise in Anwesenheit von Treibmitteln, Katalysatoren und Zellstabilisatoren sowie, falls erforderlich weiteren Hilfs- und/oder Zusatzstoffen wie beispielsweise Flammschutzmitteln durchgeführt.

40 Als Katalysatoren werden insbesondere Verbindungen eingesetzt, welche die Reaktion der Isocyanatgruppen mit den mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen stark beschleunigen. Solche Katalysatoren sind beispielsweise basische Amine, wie sekundäre aliphatische Amine, Imidazole, Amidine, Alkanolamine, Lewissäuren oder metallorganische Verbindungen, insbesondere solche auf Basis von Zinn oder Bismut. Auch Katalysatorsysteme, bestehend aus einer Mischung verschiedener Katalysatoren, können eingesetzt werden.

Als Isocyanat-Katalysatoren werden üblicherweise Metallcarboxylate, insbesondere Kaliumformiat, Kaliumoctanoate oder Kaliumacetat und deren Lösungen, eingesetzt. Die Katalysatoren können, je nach Erfordernis, allein oder in beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt werden.

5

Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe kommen die für diesen Zweck an sich bekannten Stoffe, beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Antioxidantien, Hydrolyseschutzmittel, Antistatika, fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Mittel zum Einsatz.

10

Nähere Angaben über die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Ausgangsstoffe, Treibmittel, Katalysatoren sowie Hilfs- und/oder Zusatzstoffe finden sich beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7 „Polyurethane“ Carl-Hanser-Verlag München, 1. Auflage, 1966, 2. Auflage, 1983 und 3. Auflage, 1993.

15

Zur Herstellung der Hartschaumstoffe auf Isocyanatbasis werden die Polyisocyanate und die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, dass der Isocyanatindex im Falle der Polyurethan-Schaumstoffe in einem Bereich von 80 bis 500, insbesondere in einem Bereich von 90 bis 400, 20 weiter bevorzugt in einem Bereich von 100 bis 350, besonders bevorzugt in einem Bereich von 105 bis 300, insbesondere bevorzugt in einem Bereich von 110 bis 200, liegt.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, nach dem Zweikomponenten-Verfahren zu arbeiten und die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoff-

25 atomen zusammen mit den Treibmitteln, Schaumstabilisatoren und Flammenschutzmitteln sowie den Katalysatoren und Hilfs- und/oder Zusatzstoffen zu einer sogenannten Polyolkomponente zu vereinigen und diese mit den Polyisocyanaten oder den Mischungen aus den Polyisocyanaten und gegebenenfalls Treibmitteln, auch als Isocyanatkomponente bezeichnet, zur Umsetzung zu bringen.

30

Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung auch einen Polyurethan- oder Polyisocyanat-Hartschaumstoff, erhältlich oder erhalten gemäß einem Verfahren wie zuvor beschrieben. Somit betrifft die vorliegende Erfindung auch einen Polyurethan- oder Polyisocyanat-Hartschaumstoff, erhältlich oder erhalten gemäß einem Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan- oder Polyisocyanat-Hartschaumstoffs, umfassend die Umsetzung von

- a) mindestens einem Polyisocyanat, und
- b) einer Polyolzusammensetzung (PZ),

40 wobei die Polyolzusammensetzung (PZ) mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen enthält und mindestens eine Verbindung (I) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dicarbonsäurediestern von Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen und Tricarbonsäuretriestern von Tricarbonsäuren mit 3 bis 18 C-Atomen.

Weiter betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Polyolzusammensetzung (PZ), mindestens enthaltend eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen und mindestens eine Verbindung (I) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- 5 Dicarbonsäurediestern von Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen und Tricarbonsäuretriestern von Tricarbonsäuren mit 3 bis 18 C-Atomen.

- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung einer Polyolzusammensetzung (PZ), mindestens enthaltend eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen und mindestens eine Verbindung (I) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dicarbonsäurediestern von Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen und Tricarbonsäuretriestern von Tricarbonsäuren mit 3 bis 18 C-Atomen zur Herstellung von Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen.

- 15 Weiter betrifft die vorliegende Erfindung auch Verwendung eines Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffs wie zuvor beschrieben als oder zur Herstellung von Isoliermaterialien, vorzugsweise Dämmplatten, Sandwichelementen, Warmwasserspeichern, Boilern, Kühlapparaturen, Isolierschäumen, Kühlgeräten oder Gefriergeräten.

- 20 Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Dämmplatte, Sandwichelement, Warmwasserspeicher, Boiler, Kühlapparatur, Isolierschaum, Kühlgerät oder Gefriergerät, das als Isoliermaterial einen Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoff wie zuvor beschrieben aufweist.

- 25 Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird eine gute Haftung der Polyurethan- bzw. Polyisocyanurat-Schaumstoffen erreicht, insbesondere von solchen, die ganz oder überwiegend mit Wasser getrieben sind. Weiterhin konnten gute mechanischen Eigenschaften der Schaumstoffe erhalten werden und die Lagerstabilität der Polyolkomponente verbessert werden.

- 30 Weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind den Ansprüchen und den Beispielen zu entnehmen. Es versteht sich, dass die vorstehend genannten und die nachstehend erläuterten Merkmale des erfindungsgemäßen Gegenstandes/Verfahren/Verwendungen nicht nur in 35 der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen verwendbar sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen. So ist z. B. auch die Kombination von einem bevorzugten Merkmal mit einem besonders bevorzugten Merkmal, oder eines nicht weiter charakterisierten Merkmals mit einem besonders bevorzugten Merkmal etc. implizit umfasst auch wenn diese Kombination nicht ausdrücklich erwähnt wird.

- 40 Im Folgenden sind beispielhafte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung aufgeführt, wobei diese die vorliegende Erfindung nicht einschränken. Insbesondere umfasst die vorliegen-

de Erfindung auch solche Ausführungsformen, die sich aus den im Folgenden angegebenen Rückbezügen und damit Kombinationen ergeben.

5 1. Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffs, umfassend die Umsetzung von

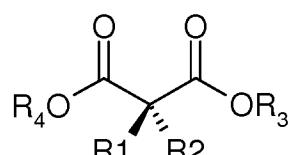
- 10 a) mindestens einem Polyisocyanat, und
b) einer Polyolzusammensetzung (PZ),

15 wobei die Polyolzusammensetzung (PZ) mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen enthält und mindestens eine Verbindung (I) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dicarbonsäurediestern von Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen und Tricarbonsäuretriestern von Tricarbon-

20 säuren mit 3 bis 18 C-Atomen, und
wobei bei der Umsetzung mindestens ein Treibmittel eingesetzt wird.

25 2. Verfahren nach Ausführungsform 1, wobei die Polyolzusammensetzung (PZ) das mindestens eine Treibmittel enthält.

30 3. Verfahren nach Ausführungsform 1 oder 2, wobei die Verbindung (I) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dicarbonsäurediestern der allgemeinen Formel:



25 wobei R1 und R2 unabhängig voneinander für H oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen stehen; und

30 R3 und R4 unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen stehen.

35 4. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 3, wobei die Verbindung (I) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Malonsäurediestern.

40 5. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 4, wobei die Verbindung (I) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Malonsäuredimethylester, Malonsäurediethylester, Malonsäuredipropylester, Malonsäuredibutylester, Malonsäuredipentylester, Malonsäuredihexylester, Malonsäuremethyl-ethylester, Malonsäuremethyl-propylester, Malonsäuremethyl-butylester, Malonsäuremethyl-pentylester, Malonsäuremethyl-hexylester, Malonsäureethyl-propylester, Malonsäureethyl-butylester, Malonsäureethyl-pentylester, Malonsäureethyl-hexylester, Malonsäurepropyl-butylester, Malonsäurepropyl-pentylester,

Malonsäurepropyl-hexylester, Malonsäurebutyl-pentylester, Malonsäurebutyl-hexylester und Malonsäurepentyl-hexylester.

6. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 5, wobei die Verbindung (I) in einer 5 Menge im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyolzusammensetzung (PZ) eingesetzt wird.
7. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 6, wobei die Polyolzusammensetzung 10 (PZ) mindestens eine Fettsäure oder einen Fettsäureester oder Mischungen davon enthält.
8. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 6, wobei die Polyolzusammensetzung 15 (PZ) Rizinusöl enthält.
9. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 8, wobei als Treibmittel Wasser in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyolzusammensetzung (PZ), eingesetzt wird.
10. Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoff, erhältlich oder erhalten gemäß einem 20 Verfahren nach einer der Ausführungsformen 1 bis 9.
11. Polyolzusammensetzung (PZ), mindestens enthaltend eine Verbindung mit mindestens 25 zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen und mindestens eine Verbindung (I) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dicarbonsäurediestern von Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen und Tricarbonsäuretriestern von Tricarbonsäuren mit 3 bis 18 C-Atomen.
12. Verwendung einer Polyolzusammensetzung (PZ), mindestens enthaltend eine Verbindung 30 mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen und mindestens eine Verbindung (I) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dicarbonsäurediestern von Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen und Tricarbonsäuretriestern von Tricarbonsäuren mit 3 bis 18 C-Atomen zur Herstellung von Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen.
13. Verwendung eines Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffs gemäß Ausführungsform 35 10 als oder zur Herstellung von Isoliermaterialien, vorzugsweise Dämmplatten, Sandwichelementen, Warmwasserspeichern, Boilern, Kühlapparaturen, Isolierschäumen, Kühlgeräten oder Gefriergeräten.
14. Dämmplatte, Sandwichelement, Warmwasserspeicher, Boiler, Kühlapparatur, Isolierschaum, Kühlgerät oder Gefriergerät, das als Isoliermaterial einen Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoff gemäß Ausführungsform 10 aufweist.

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

5

BEISPIELE

1. Messmethoden:

10 1.1 Haftungsmessungen:

Die Messung der Haftung des Polyurethan-Schaumstoffes zu Metalloberflächen erfolgte mittels einer mit Aluminium-beschichteten Papier ausgelegten Kastenform der Dimension 200 x 200 x 80 mm³ bei einer Formtemperatur von 35 °C, falls nicht anders angegeben.

15 Der Schaum wird auf die mit Aluminium beschichtete Fläche aufgetragen. Nach Eintrag des Reaktionsgemisches wird die Form geschlossen und der Prüfkörper soweit nicht anders angegeben nach 7 min entformt. Die der Bodenseite der Form zugewandte Aluminium-beschichtete Seite des Prüfkörpers wird anschließend mit einem Messer in einem Abstand von 6 cm eingeritzt. Die Bestimmung der Haftung erfolgte soweit nicht anders angegeben 3 min nach Entformung, d.h. insgesamt nach 10 min, mit Hilfe einer Zugprüfmaschine, wobei das beschichtete Papier mit einer Zuggeschwindigkeit von 100 mm/min senkrecht zur Formkörperebene über eine Umlenkrolle abgezogen wird und die mittlere hierfür aufzuwendende Kraft gemessen wird.

25 1.2 Bestimmung der Phasenstabilität der Polyol-Komponente:

30 Die einzelnen Bestandteile der Polyolkomponente wurden zusammen mit dem Treibmittel intensiv vermischt und anschließend in einem Ultraschallbad von eingerührten Luftblasen befreit und in verschlossenen Reagenzgläsern bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die Phasenstabilität ist die Zeitspanne, bei der die Mischung bei Raumtemperatur gelagert werden kann, ohne dass es zu einer optisch wahrnehmbaren Trübung bzw. Phasentrennung der Komponente kommt.

35 1.3 Bestimmung der Sprödigkeit der Hartschäume:

35 Die Sprödigkeit wird qualitativ durch Eindrücken der Schäume mit dem Daumen im Randbereich ermittelt. Spröde Schäume zeichnen sich durch eine irreversible Verformung des Schaumstoffes bei bereits geringer Deformation aus.

40 1.4 Bestimmung der Druckfestigkeit:

Die Druckfestigkeit wird bestimmt nach DIN 53421/DIN EN ISO 604.

1.5 Bestimmung der Dimensionsstabilität (Autoklav):

Einem Schaumquader werden 1 Tag nach der Herstellung 18 gleichmäßige über die gesamte Länge verteilte Proben entnommen. Die Prüfkörper haben die ungefähren Abmessungen 5 x 5 x 4 cm³. Das genaue Volumen wird durch Eintauchen in ein Wasserbad bestimmt. Die Körper werden anschließend trocken getupft und 10 Minuten bei 0,7 bar Überdruck in einem Autoklav gelagert. Von jedem Prüfkörper wird erneut das Volumen bestimmt und der Mittelwert über alle relativen Volumenabnahmen berechnet.

10 1.6 Untersuchungen zur Lagerstabilität:

Die Polyolkomponenten werden 6 Monate bei Raumtemperatur und/oder 45°C gelagert. Schaummuster sind direkt nach Abmischung der Polyolkomponente hergestellt und die Haftung bei 35°C oder 30°C Formtemperatur bestimmt worden. Nach einem halben Jahr wurden wieder Schaumproben gefertigt und geprüft.

2. Einsatzstoffe

20 Polyol 1: Polyetheralkohol auf Basis von Sorbitol und Propylenoxid mit einer OH-Zahl von 490 mg KOH/g, einer Viskosität von 23000 mPas bei 25°C und einer Funktionalität von 5.

25 Polyol 2: Polyetheralkohol auf Basis von Trimethylolpropan und Propylenoxid mit einer OH-Zahl von 160 mg KOH/g, einer Viskosität von 300 mPas bei 25°C und einer Funktionalität von 3.

30 Polyol 3: Polyetheralkohol auf Basis von Glyzerin, Ethylenoxid und Propylenoxid mit einer OH-Zahl von 160 mg KOH/g, einer Viskosität von 250 mPas bei 25°C und einer Funktionalität von 3.

35 Polyol 4: Polyetheralkohol auf Basis von Glyzerin und Propylenoxid mit einer OH-Zahl von 400 mg KOH/g, einer Viskosität von 400 mPas bei 25°C und einer Funktionalität von 3.

40 Polyol 5: Rizinusöl mit einer OH-Zahl von ca. 160 mg KOH/g und einer Viskosität von 1000 mPas bei 20°C und einer Funktionalität von ca. 2,5.

Polyol 6: Polyesteralkohol auf Basis Phthalsäureanhydrid, Ölsäure, Diethylenglykol und Monoethylenglykol mit einer OH-Zahl von 210 mg KOH/g, einer Viskosität von 2750 mPas bei 25°C und einer Funktionalität von 1,75.

Polyol 7: Polyesteralkohol auf Basis Phthalsäureanhydrid, Ölsäure, Diethylenglykol und einem Polyetheralkohol auf Basis von Trimethylolpropan und Ethylenoxid mit einer OH-Zahl von 610 mg KOH/g, einer Viskosität von 640 mPas bei 25°C und einer Funktionalität

von 3,0. Der Polyesteralkohol weist eine OH-Zahl von 250 mg KOH/g, eine Viskosität von 1250 mPas bei 25°C und eine Funktionalität von 2,22 auf.

5 Polyol 8: Polyethylenglykol mit einer OH-Zahl von 188 mg KOH/g, einer Viskosität von 46 mPas bei 50°C und eine Funktionalität von 2.

Polyol 9: Polyesteralkohol auf Basis Phthalsäure, Diethylenglykol und Monoethylenglykol mit einer OH-Zahl von 240 mg KOH/g, einer Viskosität von 7500 mPas bei 25°C und einer Funktionalität von 2.

10 Flammschutzmittel: Tris-(2-Chlorisopropyl)phosphat mit einem Phosphorgehalt von 9,5% und einer Viskosität von 71 mPas bei 25°C.

15 Stabilisator 1: Tegostab B 8467® (Evonik)

Stabilisator 2: Niax Silicone® L 6900 (Momentive Performance Materials)

Amin-Katalysator 1: Dimethylcyclohexylamin

20 Amin-Katalysator 2: Lupragen® N 600 (BASF SE)

Treibmittel: Ameisensäure, 85%

Katalysator 1: Kaliumformiat, 40% / Monoethylenglykol

25 Katalysator 2: Bis-(2-dimethylaminoethyl)ether, 20% / Dipropylenglykol

Katalysator 3: N-Methyl-bis-2-dimethylaminoethylamin, 26% / Polyethylenglykol mit einer OH-Zahl von 250 mg KOH/g

30 Isocyanat 1: Lupranat® M20 der BASF SE, polymeres MDI mit einem NCO-Gehalt = 31,8 % und einer Viskosität von 210 mPas bei 25°C

35 Isocyanat 2: Lupranat® M50 der BASF SE, polymeres MDI mit einem NCO-Gehalt = 31,5 % und einer Viskosität von 550 mPas bei 25°C

3. Allgemeine Versuchsbeschreibungen

40 3.1 Allgemeine Herstellvorschrift (handverschäumte Proben)

Die Polyolkomponenten werden mit der angegebenen Menge an Isocyanat-Komponente mit einem Laborrührer (Vollrath-Rührer) mit einer Rürgeschwindigkeit von 1400 Umdre-

hungen pro Minute und einer Rührzeit von 10 Sekunden in einem Becher intensiv vermischt und in diesem zur Verschäumung gebracht. Bei diesem sogenannten Bechertest werden die Start-, Abbinde- und Steigzeit, die Rohdichte sowie ggf. die Sprödigkeit bestimmt.

5

3.2 Allgemeine Versuchsbeschreibung (Maschinenversuche)

Aus den angegebenen Rohstoffen wird eine Polyolkomponente hergestellt. Mittels eines Hochdruck-Puromaten PU 30/80 IQ (Elastogran GmbH) mit einer Austragsmenge von 250 10 g/s wird die Polyolkomponente mit der jeweils angegebenen Menge des angegebenen Isocyanats vermischt. Die Reaktionsmischung wird in temperierte Formwerkzeuge der Abmessungen

2000 x 200 x 50 mm³ (Lanze)

15

eingetragen und dort zum Aufschäumen belassen. Die Form wird zuvor mit Papier, das auf einer Seite mit Aluminium beschichtet ist, ausgelegt. Der Schaum wird auf die mit Aluminium beschichtete Fläche aufgetragen und die Form dann geschlossen.

20 Falls nicht anders angegeben, wird die Form auf 45°C temperiert und der Schaumkörper nach definierter Zeit entformt. Die Überfüllung beträgt, falls nicht anders angegeben, 14,5%. Vor allen folgenden Messungen mit Ausnahme der Haftungsmessung wird das beschichtete Papier entfernt.

25 (a) Bestimmung von Start- und Abbindezeit sowie freie Kernrohdichte:

In einem PE-Sack (Durchmesser ca. 30 cm) werden ca. 1000 g der Reaktionsmischung eingeschossen. Die Startzeit ist definiert als Zeitspanne zwischen Schussbeginn und Beginn der Volumenexpansion des Reaktionsgemisches. Die Abbindezeit ist die Zeitspanne zwischen Schussbeginn und dem Moment, ab der sich mittels eines Schaumstreifens Fäden aus dem Reaktionsgemisch ziehen lassen. Aus der Mitte der gleichen Probe werden zur Bestimmung der frei geschäumten Kernrohdichte nach Aushärtung (24 h später) des Schaumstoffes fünf ca. 60 x 60 x 60 mm³ große Proben geschnitten. Sie werden gewogen und durch Eintauchen in ein Wasserbad wird ihr Volumen bestimmt. Aus diesen Größen wird die freie Kernrohdichte berechnet und der Mittelwert der Proben angegeben.

35 (b) Bestimmung der Mindestfülldichte:

40 Als Mindestfülldichte wird die Rohdichte bezeichnet, bei der die Lanzenform gerade gefüllt ist. Zu deren Messung wird in der Lanzenform ein Schaumkörper hergestellt, der die Form zu 90% bis 95% ausfüllt und auf 100% Ausfüllung extrapoliert. Der Quotient aus Mindestfülldichte und freier Kernrohdichte wird als Fließfaktor bezeichnet.

4. Beispiele

- 4.1 Gemäß der allgemeinen Herstellvorschrift unter Ziffer 3.1 wurden die in Tabelle 1a und 1b aufgeführten Polyolkomponenten mit Isocyanat 1 umgesetzt (Isocyanat-Index 118).

Die Eigenschaften der erhaltenen Hartschaumstoffe sind in Tabelle 2a zusammengefasst. Bei der Bestimmung der Haftung betrug die Entformzeit 7 Minuten. Die Messung der Haftung erfolgte nach weiteren 3 Minuten, d.h. nach insgesamt 10 Minuten.

10

Tabelle 1a: Zusammensetzung der Polyolkomponente

Verbindung	Beispiel					
	1 (V)	2	3	4	5	6
Polyol 1	36,900	36,900	36,900	36,900	36,900	36,900
Polyol 2	36,050	36,050	36,050	36,050	36,050	36,050
Polyol 4	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
N, N-Dimethylbenzylamin	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500
Propylencarbonat	2,000	2,000				
Stabilisator 2	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Polyol 5	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000
Amin Kat 2	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400
Amin Kat 1	0,800	0,800	0,800	0,800	0,800	0,800
Wasser	4,350	4,350	4,350	4,350	4,350	4,350
Ethylacetoacetat		2,000				
Diethylmalonat			2,000			
Isopropylmyristat				2,000		
Methylacetoacetat					2,000	
Ethylcinnamat						2,000

15

Tabelle 1b: Zusammensetzung der Polyolkomponente

Verbindung	Beispiel				
	7	8	9	10	11
Polyol 1	36,900	36,900	36,900	36,900	36,900
Polyol 2	36,050	36,050	36,050	36,050	36,050
Polyol 4	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
N, N-Dimethylbenzylamin	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500
Propylencarbonat					
Stabilisator 2	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Polyol 5	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000
Amin Kat 2	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400
Amin Kat 1	0,800	0,800	0,800	0,800	0,800
Wasser	4,350	4,350	4,350	4,350	4,350
Diethylenglykol	2,000				
Monoethylenglykol		2,000			
Ölsäure			2,000		
Decanol				2,000	
Octanol					2,000

5 Tabelle 2a

Beispiel	Haftung, 35°C [N]	Homogenität nach 90Tagen
1	9,58	i.O.
2	10,22	i.O.
3	7,73	i.O.
4	6,86	i.O.
5	6,43	i.O.
6	7,94	i.O.
7	10,10	i.O.
8	4,48	i.O.
9	6,55	i.O.
10	3,39	i.O.
11	5,13	i.O.

Für Beispiele 1, 2, 3, 6 und 7 wurde die Lagerstabilität untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2b zusammengefasst. In jedem Fall betrug bei der Bestimmung der Haftung die Entformzeit 7 Minuten. Die Messung der Haftung erfolgte nach weiteren 3 Minuten, d.h. nach insgesamt 10 Minuten.

Tabelle 2b

	Beispiel				
	1 (V)	2	3	6	7
Haftung, 35°C, [N]	9,6	10,2	7,7	7,9	10,1
Haftung, 30°C, [N]	6,6	0,5			0,5
Haftung, 25°C, [N]	0,9				
Nach 6 Monaten Lagerung bei RT, Haftung, 35°C, [N]	9,8	10,9	11,3	11,8	1,7
Nach 6 Monaten Lagerung bei 45°C, Haftung, 35°C, [N]	5,4	1,7	11,3	10,3	2,1
Nach 6 Monaten Lagerung bei RT, Haftung, 30°C, [N]	2,2	1,1	3,7		
Nach 6 Monaten Lagerung bei 45°C, Haftung, 30°C, [N]	1,3		1,9	2,6	0,9
Nach 6 Monaten Lagerung bei RT, Haftung, 25°C, [N]			1,0		
Nach 6 Monaten Lagerung bei 45°C, Haftung, 25°C, [N]				1,5	

5

4.2 Im Maschinenversuch wurden gemäß der allgemeinen Versuchsbeschreibung die in Tabelle 3 aufgeführten Polyolkomponenten mit Isocyanat 1 umgesetzt (Isocyanat-Index 118, Überfüllung 14,5%).

10

Die Eigenschaften der erhaltenen Hartschaumstoffe sind in Tabelle 4 zusammengefasst. In jedem Fall betrug bei der Bestimmung der Haftung die Entformzeit 7 Minuten. Die Messung der Haftung erfolgte nach weiteren 3 Minuten, d.h. nach insgesamt 10 Minuten.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Polyolkomponente

Verbindung	Beispiel		
	12 (V)	13	14
Polyol 1	36,900	36,900	36,900
Polyol 2	36,050	36,050	36,050
Polyol 4	3,000	3,000	3,000
N, N-Dimethylbenzylamin	2,500	2,500	2,500
Propylencarbonat	2,000		
Stabilisator 2	2,000	2,000	2,000
Polyol 5	12,000	12,000	12,000
Amin Kat 2	0,400	0,400	0,400
Amin Kat 1	0,800	0,800	0,800
Wasser	4,350	4,350	4,350
Diethylmalonat		2,000	
Ethylcinnamat			2,000

5 Tabelle 4: Maschinenversuch

	Beispiel		
	12 (V)	13	14
Startzeit [s]	8	8	8
Gelzeit [s]	45	49	44
Freigeschäumte Rohdichte [g/l]	24,9	24,4	24,0
Gesamt-Rohdichte Form [g/l]	33,9	32,5	32,3
Fließfaktor	1,36	1,33	1,35
Haftung [N]			
30°C	1,85	1,12	1,18
35°C	7,87	6,27	6,07
40°C	10,74	8,45	7,69
45°C	12,18	10,63	8,30
Druckfestigkeit [N/mm ²]	0,183	0,177	0,153
Dimensionsstabilität [Vol%]	-1,01	-0,58	-1,50

4.3 Im Maschinenversuch wurde die in Tabelle 5 aufgeführten Polyolkomponenten mit Isocyanat 1 umgesetzt (Isocyanat-Index 114, Überfüllung 14,5%).

Tabelle 5. Zusammensetzung der Polyolkomponente

Verbindung	Beispiel 15
Polyol 1	36,200
Polyol 3	35,850
Polyol 4	3,000
N, N-Dimethylbenzylamin	1,500
Stabilisator 2	3,000
Polyol 5	12,000
Amin Kat 2	0,250
Amin Kat 1	0,400
Wasser	4,800
Diethylmalonat	3,000

Tabelle 6: Maschinenversuch

	Beispiel 15
Startzeit [s]	16
Gelzeit [s]	80
Freigeschäumte Rohdichte [g/l]	25,4
Gesamt-Rohdichte Form [g/l]	39,04
Druckfestigkeit [N/mm ²]	0,168
Dimensionsstabilität [Vol%]	-0,73

5

4.4 Gemäß der allgemeinen Herstellvorschrift unter Ziffer 3.1 wurden die in Tabelle 7 aufgeführten Polyolkomponenten mit Isocyanat 2 umgesetzt.

10 Die Eigenschaften der erhaltenen Hartschaumstoffe sind in Tabelle 8 zusammengefasst. In jedem Fall betrug bei der Bestimmung der Haftung die Entformzeit 21 Minuten. Die Messung der Haftung erfolgte nach weiteren 3 Minuten, d.h. nach insgesamt 24 Minuten.

15

Tabelle 7: Zusammensetzung der Polyolkomponente

Verbindung	Beispiel			
	16 (V)	17	18 (V)	19
Polyol 6	48,400	48,400		
Flammschutzmittel	25,000	25,000	12,000	12,000
Polyol 7	15,000	15,000		
Polyol 8	8,000	8,000	8,000	8,000
Stabilisator 1	2,000	2,000	2,000	2,000
Ameisensäure 85%	1,600	1,600	1,200	1,200
Diethylmalonat		1,000		3,000
Polyol 9			76,400	76,400
Katalysator 1	1,400	1,400	1,200	1,200
Katalysator 2	2,400	2,400		
Katalysator 3			3,300	3,300
Gemisch n-Pantan/iso-Pantan 80/20	8,000	8,000	13,500	13,500
Index	289	292	333	341

5

Tabelle 8

	Beispiel			
	16 (V)	17	18 (V)	19
Startzeit [s]	14	14	12	13
Abbindezeit [s]	51	59	48	58
Steigzeit [s]	76	78	78	80
Haftung 35°C, 21/24 min	2,22	2,73	6,21	13,32

10 4.5 Gemäß der allgemeinen Herstellvorschrift unter Ziffer 3.1 wurden die in Tabelle 9 aufgeführten Polyolkomponenten mit Isocyanat 1 umgesetzt.

Die Eigenschaften der erhaltenen Hartschaumstoffe sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Bei der Bestimmung der Haftung betrug die Entformzeit 7 Minuten. Die Messung der Haftung erfolgte nach weiteren 3 Minuten, d.h. nach insgesamt 10 Minuten.

15

Tabelle 9: Zusammensetzung der Polyolkomponente

Verbindung	Beispiel							
	20	21	22	23	24	25	26	27
Polyol 1	35,800	35,800	35,800	35,800	35,800	35,800	35,800	35,800
Polyol 3	35,500	38,500	37,500	33,500	30,500	35,500	35,500	35,500
Polyol 4	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
N, N-Dimethylbenzylamin	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500
Stabilisator 2	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Polyol 5	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000
Amin Kat 2	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
Amin Kat 1	0,900	0,900	0,900	0,900	0,900	0,900	0,900	0,900
Wasser	4,800	4,800	4,800	4,800	4,800	4,800	4,800	4,800
Diethylmalonat	3,000		1,000	5,000	8,000			
Malonsäure						3,000		
Acetylacetone							3,000	
Fe (III) acetylacetonat								3,000
Index	115	114	114	115	116	115	115	114

Tabelle 10

	Beispiel							
	20	21	22	23	24	25	26	27
Startzeit [s]	15	15	15	15	14	21	16	14
Abbindezeit [s]	63	62	61	63	64	120	73	43
Steigzeit [s]	98	95	96	98	103	170	108	64
Rohdichte [g/l]	28,4	28,3	28,4	27,9	28,0	27,1	28,2	28,5
Haftung [N], 35°C, 7/10 min	9,26	5,76	5,52	9,42	9,62		0,51	1,39
Phasenstabilität der Polyolkomponente (Homogenität)	homo- gen	homo- gen	homo- gen	homo- gen	homo- gen	Nieder- schlag	homo- gen	Nieder- schlag

5. Schrumpfverhalten (Dimensionsstabilität bei Raumtemperatur (20°C) über eine definierte Zeit

Bei der Schrumpfüberprüfung eines Schaumkörpers handelt es sich um eine rein visuelle Beurteilung. Die geschäumten Muster werden mit einem Vergleichssystem (Muster S-1 entspricht dem Original) verglichen. Alle Muster, auch das Vergleichsmuster S-1, werden am selben Tag hergestellt, damit die Vergleichbarkeit gewahrt bleibt. Über einen Zeitraum von 4 Wochen werden die Proben alle 2-3 Tage visuell betrachtet. Notiert wird, ob die Muster im Vergleich zum Original mehr, weniger oder gleich oder überhaupt nicht schrumpfen.

Tabelle 11: Tests zum Schrumpfverhalten

Beispiel		S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9
Polyol 1										36,20
Polyol 3										35,85
Polyol 4										3,000
N, N-Dimethyl-benzylamin										1,500
Stabilisator 2										3,000
Polyol 5										12,00
Amin Kat 2										0,250
Amin Kat 1										0,400
Wasser										4,800
Diethylmalonat	%	3,0								
Dimethyladipat	%		3,0			1,0	0,6	0,7		0,6
Dimethylglutarat	%			3,0		1,0	1,8	2,3	2,0	2,0
Dimethylsuccinat	%				3,0	1,0	0,6		1,0	0,4
Startzeit	s	27	28	29	28	28	27	26	28	30
Abbindezeit	s	148	141	143	140	140	137	137	142	145
Rohdichte	g/l	31,2	31,2	31,3	30,7	30,5	30,4	30,3	30,9	30,9

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffs,
 5 umfassend die Umsetzung von
- a) mindestens einem Polyisocyanat, und
 b) einer Polyolzusammensetzung (PZ),
- 10 wobei die Polyolzusammensetzung (PZ) mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen enthält und mindestens eine Verbindung (I) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dicarbonsäurediestern der allgemeinen Formel:
- 15
- $$\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} \\ || & || \\ \text{R}_4\text{O} & \text{C}-\text{C}-\text{OR}_3 \\ || & \text{R}1 \quad \text{R}2 \\ \text{R}1 & \text{R}2 \end{array}$$
- wobei R1 und R2 unabhängig voneinander für H oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen stehen; und
 20 R3 und R4 unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen stehen, und
- wobei bei der Umsetzung mindestens ein Treibmittel eingesetzt wird.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Polyolzusammensetzung (PZ) das mindestens eine Treibmittel enthält.
- 30 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei als Treibmittel Wasser oder Wasser im Gemisch mit einem weiteren physikalischen oder chemischen Treibmittel eingesetzt wird.
- 35 4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das weitere Treibmittel ausgewählt ist aus der Gruppe, enthaltend Alkane und/oder Cycloalkane mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylether, Ester, Ketone, Acetale, und Tetraalkylsilane mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.
- 40 5. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das weitere Treibmittel ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Propan, n-Butan, iso und Cyclobutan, n-, iso- und Cyclopantan, Cyclohexan, Dimethylether, Methylethylether, Methylbutylether, Ameisensäuremethylester, Aceton, 1,3,3,3-Pentafluorpropen, 1,1,1,2,3-Pentafluorpropen, 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbuten und 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Verbindung (I) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Malonsäurediestern.

5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Verbindung (I) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Malonsäuredimethylester, Malonsäurediethylester, Malonsäuredipropylester, Malonsäuredibutylester, Malonsäuredipentylester, Malonsäuredihexylester, Malonsäuremethyl-ethylester, Malonsäuremethyl-propylester, Malonsäuremethylbutylester, Malonsäuremethyl-pentylester, Malonsäuremethyl-hexylester, Malonsäureethyl-propylester, Malonsäureethyl-butylester, Malonsäureethyl-pentylester, Malonsäureethyl-hexylester, Malonsäurepropyl-butylester, Malonsäurepropyl-pentylester, Malonsäurepropyl-hexylester, Malonsäurebutyl-pentylester, Malonsäurebutyl-hexylester und Malonsäurepentyl-hexylester.

10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Verbindung (I) in einer Menge im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyolzusammensetzung (PZ) eingesetzt wird.

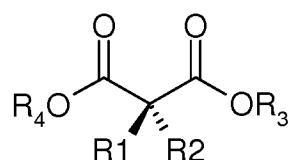
15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Polyolzusammensetzung (PZ) mindestens eine Fettsäure oder einen Fettsäureester oder Mischungen davon enthält.

20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Polyolzusammensetzung (PZ) Rizinusöl enthält.

25 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei als Treibmittel Wasser in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyolzusammensetzung (PZ), eingesetzt wird.

30 12. Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoff, erhältlich oder erhalten gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

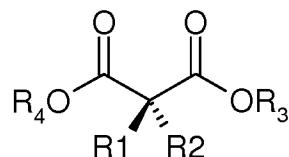
35 13. Polyolzusammensetzung (PZ), mindestens enthaltend eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen und mindestens eine Verbindung (I) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dicarbonsäurediestern der allgemeinen Formel:



wobei R1 und R2 unabhängig voneinander für H oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen stehen; und
R3 und R4 unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen stehen.

- 5 14. Verwendung einer Polyolzusammensetzung (PZ), mindestens enthaltend eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen und mindestens eine Verbindung (I) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dicarbonsäurediestern der allgemeinen Formel:

10



wobei R1 und R2 unabhängig voneinander für H oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen stehen; und
15 R3 und R4 unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen stehen.

- 20 15. Verwendung eines Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffs gemäß Anspruch 12 als oder zur Herstellung von Isoliermaterialien, vorzugsweise Dämmplatten, Sandwichelementen, Warmwasserspeichern, Boilern, Kühlapparaturen, Isolierschäumen, Kühlgeräten oder Gefriergeräten.
16. Dämmplatte, Sandwichelement, Warmwasserspeicher, Boiler, Kühlapparatur, Isolierschaum, Kühlgerät oder Gefriergerät, das als Isoliermaterial einen Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoff gemäß Anspruch 12 aufweist.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/063853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
INV.	C08G18/66	C08G18/76	C08J9/00	C08J9/08
	C08G18/09	C08K5/11	C08G18/40	C08G18/48

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 C08K

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005 264082 A (KAO CORP) 29 September 2005 (2005-09-29) paragraph [0022]; examples 1-5 -----	1-16
X	DE 199 26 312 A1 (HILTI AG [LI]) 14 December 2000 (2000-12-14) Tabelle; page 2, lines 22,23; claim 5 -----	1-16
X	US 3 781 235 A (TROTT G ET AL) 25 December 1973 (1973-12-25) claim 1; example 1 -----	1-16
X	JP 2004 083847 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 18 March 2004 (2004-03-18) claim 5 ----- -----	1-16
		-/-

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
---	--

16 August 2016

26/08/2016

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
--	--------------------

Lanz, Sandra

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/063853

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 273 179 A (GARDIKES JOHN J) 16 June 1981 (1981-06-16) example 2 -----	13,14
X	US 6 136 876 A (MEIER INGRID KRISTINE [US] ET AL) 24 October 2000 (2000-10-24) example 21 -----	13,14
X	EP 0 716 112 A2 (AKZO NOBEL NV [NL]) 12 June 1996 (1996-06-12) example 19 -----	13,14
X	WO 95/18839 A1 (AKZO NOBEL NV [NL]; MARTL MICHAEL [DE]; MEZGER THOMAS [DE]; OBERLEIN G) 13 July 1995 (1995-07-13) example 14 -----	13,14
X	DE 20 34 538 A1 (BAYER) 3 February 1972 (1972-02-03) example 1 -----	13,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/063853

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
JP 2005264082	A	29-09-2005	JP	4731821 B2		27-07-2011
			JP	2005264082 A		29-09-2005
DE 19926312	A1	14-12-2000	CA	2309488 A1		09-12-2000
			CN	1290715 A		11-04-2001
			DE	19926312 A1		14-12-2000
			EP	1059328 A1		13-12-2000
			HU	0002220 A2		28-12-2001
			JP	2001002750 A		09-01-2001
			NO	20002901 A		11-12-2000
			PL	340619 A1		18-12-2000
			US	6414045 B1		02-07-2002
US 3781235	A	25-12-1973	CA	998800 A		19-10-1976
			US	3781235 A		25-12-1973
JP 2004083847	A	18-03-2004	JP	4215553 B2		28-01-2009
			JP	2004083847 A		18-03-2004
US 4273179	A	16-06-1981		NONE		
US 6136876	A	24-10-2000	BR	9905628 A		28-11-2000
			CN	1254730 A		31-05-2000
			EP	1002816 A2		24-05-2000
			JP	2000143761 A		26-05-2000
			KR	20000035496 A		26-06-2000
			US	6136876 A		24-10-2000
EP 0716112	A2	12-06-1996	AR	000293 A1		22-10-1997
			AT	207094 T		15-11-2001
			BR	9505694 A		11-11-1997
			CA	2164805 A1		09-06-1996
			CN	1124257 A		12-06-1996
			CO	4440535 A1		07-05-1997
			DE	4443648 A1		13-06-1996
			EP	0716112 A2		12-06-1996
			ES	2165404 T3		16-03-2002
			JP	3442555 B2		02-09-2003
			JP	H08208822 A		13-08-1996
			KR	100372965 B1		01-05-2003
			TW	388765 B		01-05-2000
WO 9518839	A1	13-07-1995	AT	207095 T		15-11-2001
			AU	685213 B2		15-01-1998
			BG	63398 B1		31-12-2001
			BR	9506428 A		04-03-1997
			CA	2179632 A1		13-07-1995
			CN	1138339 A		18-12-1996
			CO	4410247 A1		09-01-1997
			CZ	9601993 A3		12-02-1997
			DE	4400300 A1		13-07-1995
			DE	59509722 D1		22-11-2001
			EP	0738292 A1		23-10-1996
			ES	2165413 T3		16-03-2002
			HR	P941024 A2		31-10-1997
			HU	214670 B		28-04-1998
			JP	3266265 B2		18-03-2002
			JP	H09507514 A		29-07-1997

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/063853

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
		NZ 278069 A	26-01-1998	
		PL 181186 B1	29-06-2001	
		PL 315746 A1	25-11-1996	
		PT 738292 E	29-04-2002	
		RU 2151779 C1	27-06-2000	
		SG 70952 A1	21-03-2000	
		SK 87496 A3	09-04-1997	
		TR 28770 A	28-02-1997	
		TW 393495 B	11-06-2000	
		US 5684116 A	04-11-1997	
		WO 9518839 A1	13-07-1995	
		ZA 9410366 B	01-09-1995	
DE 2034538	A1	03-02-1972	BE 769882 A1	16-11-1971
			CA 956762 A	29-10-1974
			CH 589683 A5	15-07-1977
			CS 151596 B2	19-10-1973
			DE 2034538 A1	03-02-1972
			FR 2098343 A1	10-03-1972
			GB 1360054 A	17-07-1974
			HU 171988 B	28-05-1978
			JP S547829 B1	10-04-1979
			NL 7109606 A	13-01-1972
			PL 85188 B1	30-04-1976
			RO 69565 A	15-05-1980
			SE 370407 B	14-10-1974
			SU 468436 A3	25-04-1975
			US B314049 I5	28-01-1975

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/063853

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES				
INV. C08G18/66	C08G18/76	C08J9/00	C08J9/08	C08J9/14
C08G18/09	C08K5/11	C08G18/40	C08G18/48	C08G18/42

ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08G C08J C08K

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2005 264082 A (KAO CORP) 29. September 2005 (2005-09-29) Absatz [0022]; Beispiele 1-5 -----	1-16
X	DE 199 26 312 A1 (HILTI AG [LI]) 14. Dezember 2000 (2000-12-14) Tabelle; Seite 2, Zeilen 22,23; Anspruch 5 -----	1-16
X	US 3 781 235 A (TROTT G ET AL) 25. Dezember 1973 (1973-12-25) Anspruch 1; Beispiel 1 -----	1-16
X	JP 2004 083847 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 18. März 2004 (2004-03-18) Anspruch 5 ----- -/-	1-16

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16. August 2016	26/08/2016

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 Lanz, Sandra
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/063853

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 273 179 A (GARDIKES JOHN J) 16. Juni 1981 (1981-06-16) Beispiel 2 -----	13,14
X	US 6 136 876 A (MEIER INGRID KRISTINE [US] ET AL) 24. Oktober 2000 (2000-10-24) Beispiel 21 -----	13,14
X	EP 0 716 112 A2 (AKZO NOBEL NV [NL]) 12. Juni 1996 (1996-06-12) Beispiel 19 -----	13,14
X	WO 95/18839 A1 (AKZO NOBEL NV [NL]; MARTEL MICHAEL [DE]; MEZGER THOMAS [DE]; OBERLEIN G) 13. Juli 1995 (1995-07-13) Beispiel 14 -----	13,14
X	DE 20 34 538 A1 (BAYER) 3. Februar 1972 (1972-02-03) Beispiel 1 -----	13,14
2		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/063853

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 2005264082	A	29-09-2005	JP	4731821 B2		27-07-2011
			JP	2005264082 A		29-09-2005
DE 19926312	A1	14-12-2000	CA	2309488 A1		09-12-2000
			CN	1290715 A		11-04-2001
			DE	19926312 A1		14-12-2000
			EP	1059328 A1		13-12-2000
			HU	0002220 A2		28-12-2001
			JP	2001002750 A		09-01-2001
			NO	20002901 A		11-12-2000
			PL	340619 A1		18-12-2000
			US	6414045 B1		02-07-2002
US 3781235	A	25-12-1973	CA	998800 A		19-10-1976
			US	3781235 A		25-12-1973
JP 2004083847	A	18-03-2004	JP	4215553 B2		28-01-2009
			JP	2004083847 A		18-03-2004
US 4273179	A	16-06-1981	KEINE			
US 6136876	A	24-10-2000	BR	9905628 A		28-11-2000
			CN	1254730 A		31-05-2000
			EP	1002816 A2		24-05-2000
			JP	2000143761 A		26-05-2000
			KR	20000035496 A		26-06-2000
			US	6136876 A		24-10-2000
EP 0716112	A2	12-06-1996	AR	000293 A1		22-10-1997
			AT	207094 T		15-11-2001
			BR	9505694 A		11-11-1997
			CA	2164805 A1		09-06-1996
			CN	1124257 A		12-06-1996
			CO	4440535 A1		07-05-1997
			DE	4443648 A1		13-06-1996
			EP	0716112 A2		12-06-1996
			ES	2165404 T3		16-03-2002
			JP	3442555 B2		02-09-2003
			JP	H08208822 A		13-08-1996
			KR	100372965 B1		01-05-2003
			TW	388765 B		01-05-2000
WO 9518839	A1	13-07-1995	AT	207095 T		15-11-2001
			AU	685213 B2		15-01-1998
			BG	63398 B1		31-12-2001
			BR	9506428 A		04-03-1997
			CA	2179632 A1		13-07-1995
			CN	1138339 A		18-12-1996
			CO	4410247 A1		09-01-1997
			CZ	9601993 A3		12-02-1997
			DE	4400300 A1		13-07-1995
			DE	59509722 D1		22-11-2001
			EP	0738292 A1		23-10-1996
			ES	2165413 T3		16-03-2002
			HR	P941024 A2		31-10-1997
			HU	214670 B		28-04-1998
			JP	3266265 B2		18-03-2002
			JP	H09507514 A		29-07-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/063853

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		NZ 278069 A	26-01-1998
		PL 181186 B1	29-06-2001
		PL 315746 A1	25-11-1996
		PT 738292 E	29-04-2002
		RU 2151779 C1	27-06-2000
		SG 70952 A1	21-03-2000
		SK 87496 A3	09-04-1997
		TR 28770 A	28-02-1997
		TW 393495 B	11-06-2000
		US 5684116 A	04-11-1997
		WO 9518839 A1	13-07-1995
		ZA 9410366 B	01-09-1995
<hr/>			
DE 2034538	A1 03-02-1972	BE 769882 A1	16-11-1971
		CA 956762 A	29-10-1974
		CH 589683 A5	15-07-1977
		CS 151596 B2	19-10-1973
		DE 2034538 A1	03-02-1972
		FR 2098343 A1	10-03-1972
		GB 1360054 A	17-07-1974
		HU 171988 B	28-05-1978
		JP S547829 B1	10-04-1979
		NL 7109606 A	13-01-1972
		PL 85188 B1	30-04-1976
		RO 69565 A	15-05-1980
		SE 370407 B	14-10-1974
		SU 468436 A3	25-04-1975
		US B314049 I5	28-01-1975
<hr/>			