

(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

3. November 2016 (03.11.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/174125 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/48 (2006.01) C08G 18/44 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) C08G 18/63 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01) C08G 18/16 (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01) C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01) C08G 101/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/059470

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. April 2016 (28.04.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15165791.3 29. April 2015 (29.04.2015) EP

(71) Anmelder: COVESTRO DEUTSCHLAND AG
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen
(DE).

(72) Erfinder: LINDNER, Stefan; Von-Bodelschwingh-
Siedlung 80a, 42857 Remscheid (DE). HAHN, Norbert;
Am alten Sportplatz 12, 41569 Rommerskirchen (DE).
SCHULZ, Angelika; Carl-Rumpff-Str. 5, 51373
Leverkusen (DE).

(74) Anwalt: LEVPAT; Covestro AG, Alfred-Nobel-Str. 10,
40789 Monheim am Rhein (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).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: MIXTURES OF POLYETHER CARBONATE POLYOLS AND POLYETHER POLYOLS FOR PRODUCING
POLYURETHANE SOFT FOAMS

(54) Bezeichnung : MISCHUNGEN VON POLYETHERCARBONATPOLYOLEN UND POLYETHERPOLYOLEN ZUR
HERSTELLUNG VON POLYURETHANWEICHSCHAUMSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polyurethane soft foams, particularly hot-cured moulded foams, by
reacting an isocyanate component with a component that is reactive to isocyanates, said component reactive to isocyanates
comprising a polyether polyol and a polyether carbonate polyol as constituents. The invention also relates to polyurethane soft foams
produced according to the claimed method.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen,
insbesondere von Heißformschäumen, durch Reaktion einer Isocyanat-Komponente mit einer gegenüber Isocyanaten reaktiven
Komponente, wobei die gegenüber Isocyanaten reaktive Komponente als Bestandteile ein Polyetherpolyol und ein
Polyethercarbonatpolyol umfasst. Die Erfindung betrifft weiterhin durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte
Polyurethanweichschaumstoffe.



WO 2016/174125 A1

Mischungen von Polyethercarbonatpolyolen und Polyetherpolyolen zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen, insbesondere von Heißformschäumen, durch Reaktion einer Isocyanat-Komponente mit einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente, wobei die gegenüber Isocyanaten reaktive Komponente als Bestandteile ein Polyetherpolyol und ein Polyethercarbonatpolyol umfasst. Die Erfindung betrifft weiterhin durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte Polyurethanweichschaumstoffe.

WO-A 2008/058913, WO-A 2012/163944, WO-A 2014/072336, WO 2014/074706, sowie die noch nicht veröffentlichte Anmeldung mit der Anmeldenummer EP 13194565.1 beschreiben die Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen aus Polyethercarbonatpolyolen in Mischung mit Polyetherpolyolen.

WO-A 2012/055221 beschreibt die Herstellung eines Polyethercarbonatpolyol-basierten Polyisocyanatprepolymers, welches mit einem Polyether zu einem Weichschaumstoff verschäumt wird.

Im Rahmen einer umweltfreundlichen Ausrichtung von Produktionsprozessen ist es generell wünschenswert, CO₂-basierte Ausgangsstoffe in relativ großen Mengen einzusetzen. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen, insbesondere von Heißformschäumen, bereitzustellen, die einen hohen Anteil an Polyethercarbonatpolyolen aufweisen, wobei die Schäume eine höhere Härte und insbesondere eine höhere Zugfestigkeit aufweisen bei gleicher Rohdichte wie vergleichbare Schäume des Standes der Technik.

Überraschenderweise wurde diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen, in dem die Isocyanat-reaktive Verbindung eine Mischung von ≥ 10 bis ≤ 90 Gew.-% eines Polyethercarbonatpolyols und ≤ 90 bis ≥ 10 Gew.-% eines speziellen Polyetherpolyols umfasst.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen durch Reaktion einer Isocyanat-Komponente mit einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente, wobei die gegenüber Isocyanaten reaktive Komponente die folgenden Bestandteile umfasst:

- A) ≥ 10 bis ≤ 90 Gew.-% , vorzugsweise ≥ 20 bis ≤ 80 Gew.-%, besonders bevorzugt ≥ 30 bis ≤ 70 Gew.-% eines Polyethercarbonatpolyols mit einer Hydroxylzahl gemäß

DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g erhältlich durch Copolymerisation von

≥ 2 Gew.-% bis ≤ 30 Gew.-% Kohlendioxid und ≥ 70 Gew.-% bis ≤ 98 Gew.-% einem oder mehrerer Alkylenoxide

5 in Gegenwart eines oder mehrerer H-funktioneller Startermoleküle mit einer durchschnittlichen Funktionalität von ≥ 1 bis ≤ 6 , bevorzugt von ≥ 1 und ≤ 4 , besonders bevorzugt ≥ 2 und ≤ 3 ,

10 B) ≤ 90 bis ≥ 10 Gew.-%, vorzugsweise ≤ 80 bis ≥ 20 Gew.-%, besonders bevorzugt ≤ 70 bis ≥ 30 Gew.-% eines Polyetherpolyols mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g, einem Anteil an primären OH-Gruppen von ≥ 20 bis ≤ 80 mol-%, bevorzugt ≥ 30 bis ≤ 60 mol-% bezogen auf die Gesamtzahl primärer und sekundärer OH-Gruppen und einem Anteil an Ethylenoxid von 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Propylenoxid und Ethylenoxid,

15 wobei das Polyetherpolyol frei von Carbonateinheiten ist und

durch katalytische Addition von Ethylenoxid und Propylenoxid und gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren Alkylenoxiden an eine oder mehrere H-funktionelle Starterverbindungen mit einer Funktionalität von ≥ 2 bis ≤ 6 , bevorzugt ≥ 3 bis ≤ 4 erhältlich ist,

20 C) ≥ 0 bis ≤ 45 Gew.-%, vorzugsweise ≥ 5 bis ≤ 35 Gew.-%, besonders bevorzugt ≥ 10 bis ≤ 30 Gew.-% eines oder mehrerer Polymerpolyole, PHD-Polyole und/oder PIPA-Polyole.

wobei sich die Gesamtmenge aus A), B) und C) zu 100 Gew.-% ergibt.

25 Es wurde gefunden, dass sich unter Verwendung solcher Polyethercarbonatpolyol/Polyether-Mischungen, die sich durch die spezielle Kombination der Gehalte an Ethylenoxid und an primären OH-Gruppen im Polyether ausweisen, Polyurethanweichschaumstoffen herstellen lassen, die gegenüber Schäumen des Standes der Technik eine vergleichbare Rohdichte und gleichzeitig eine höhere Härte und insbesondere eine deutlich höhere Zugfestigkeit aufweisen.

30 In keinem der oben gelisteten Dokumente des Standes der Technik ist die Verwendung einer Polyethercarbonatpolyol/Polyether-Mischungen mit solch einem speziellen Polyether offenbart.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanweichschaumstoffe.

Die Herstellung der Polyurethanweichschaumstoffe, bevorzugt Polyurethanweich-Heißformschaumstoffe erfolgt nach bekannten Methoden. Die nachfolgend näher beschriebenen

- 5 Komponenten können zur Herstellung der Polyurethanweichschaumstoffe eingesetzt werden.

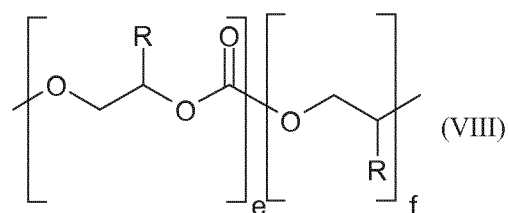
Die Komponente A) umfasst ein Polyethercarbonatpolyol mit einer Hydroxylzahl (OH-Zahl) gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g, vorzugsweise von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 150 mg KOH/g, besonders bevorzugt von ≥ 25 mg KOH/g bis ≤ 90 mg KOH/g, welches

- 10 erhältlich ist durch Copolymerisation von ≥ 2 Gew.-% bis ≤ 30 Gew.-% Kohlendioxid und ≥ 70 Gew.-% bis ≤ 98 Gew.-% einem oder mehreren Alkylenoxiden, in Gegenwart eines oder mehrerer H-funktioneller Startermoleküle mit einer durchschnittlichen Funktionalität von ≥ 1 bis ≤ 6 , bevorzugt von ≥ 1 und ≤ 4 , besonders bevorzugt ≥ 2 und ≤ 3 , wobei das Polyethercarbonatpolyol keine terminalen Alkylenoxidblöcke aufweist. Unter „H-funktionell“ wird im Sinne der Erfindung eine Starterverbindung verstanden, die gegenüber Alkoxylierung aktive H-Atome aufweist.

- 15 Vorzugsweise erfolgt die Copolymerisation von Kohlendioxid und einem oder mehreren Alkylenoxiden in Gegenwart mindestens eines DMC-Katalysators (Doppelmetallcyanid-Katalysators).

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Polyethercarbonatpolyole zwischen den Carbonatgruppen auch Ethergruppen auf, was in Formel (VIII) schematisch dargestellt wird. In

- 20 dem Schema gemäß Formel (VIII) steht R für einen organischen Rest wie Alkyl, Alkylaryl oder Aryl, der jeweils auch Heteroatome wie beispielsweise O, S, Si usw. enthalten kann, e und f stehen für eine ganzzahlige Zahl. Das im Schema gemäß Formel (VIII) gezeigte Polyethercarbonatpolyol soll lediglich so verstanden werden, dass sich Blöcke mit der gezeigten Struktur im Polyethercarbonatpolyol prinzipiell wiederfinden können, die Reihenfolge, Anzahl und Länge der
- 25 Blöcke aber variieren kann und nicht auf das in Formel (VIII) gezeigte Polyethercarbonatpolyol beschränkt ist. In Bezug auf Formel (VIII) bedeutet dies, dass das Verhältnis von e/f bevorzugt von 2 : 1 bis 1 : 20, besonders bevorzugt von 1,5 : 1 bis 1 : 10 beträgt.



In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Polyethercarbonatpolyol A) einen

- 30 Gehalt an Carbonatgruppen („aus Kohlendioxid stammenden Einheiten“), berechnet als CO₂, von

$\geq 2,0$ und $\leq 30,0$ Gew.-%, bevorzugt von $\geq 5,0$ und $\leq 28,0$ Gew.-% und besonders bevorzugt von $\geq 10,0$ und $\leq 25,0$ Gew.-% auf.

Der Anteil an eingebautem CO₂ („aus Kohlendioxid stammende Einheiten“) in einem Polyethercarbonatpolyol lässt sich aus der Auswertung charakteristischer Signale im ¹H-NMR-Spektrum bestimmen. Das nachfolgende Beispiel illustriert die Bestimmung des Anteils an aus Kohlendioxid stammenden Einheiten in einem auf 1,8-Octandiol gestarteten CO₂/Propylenoxid-Polyethercarbonatpolyol.

Der Anteil an eingebautem CO₂ in einem Polyethercarbonatpolyol sowie das Verhältnis von Propylencarbonat zu Polyethercarbonatpolyol kann mittels ¹H-NMR (ein geeignetes Gerät ist von der Firma Bruker, DPX 400, 400 MHz; Pulsprogramm zg30, Wartezeit d1: 10s, 64 Scans) bestimmt werden. Die Probe wird jeweils in deuteriertem Chloroform gelöst. Die relevanten Resonanzen im ¹H-NMR (bezogen auf TMS = 0 ppm) sind wie folgt:

Cyclisches Carbonat (welches als Nebenprodukt gebildet wurde) mit Resonanz bei 4,5 ppm; Carbonat, resultierend aus im Polyethercarbonatpolyol eingebautem Kohlendioxid mit Resonanzen bei 5,1 bis 4,8 ppm; nicht abreagiertes Propylenoxid (PO) mit Resonanz bei 2,4 ppm; Polyetherpolyol (d.h. ohne eingebautes Kohlendioxid) mit Resonanzen bei 1,2 bis 1,0 ppm; das als Startermolekül (soweit vorhanden) eingebaute 1,8 Octandiol mit einer Resonanz bei 1,6 bis 1,52 ppm.

Der Molenanteil des im Polymer eingebauten Carbonats in der Reaktionsmischung wird nach Formel (I) wie folgt berechnet, wobei folgende Abkürzungen verwendet werden:

F(4,5) = Fläche der Resonanz bei 4,5 ppm für cyclisches Carbonat (entspricht einem H Atom)

F(5,1-4,8) = Fläche der Resonanz bei 5,1-4,8 ppm für Polyethercarbonatpolyol und einem H-Atom für cyclisches Carbonat.

F(2,4) = Fläche der Resonanz bei 2,4 ppm für freies, nicht abreagiertes PO

F(1,2-1,0) = Fläche der Resonanz bei 1,2-1,0 ppm für Polyetherpolyol

F(1,6-1,52) = Fläche der Resonanz bei 1,6 bis 1,52 ppm für 1,8 Octandiol (Starter), soweit vorhanden

Unter Berücksichtigung der relativen Intensitäten wurde gemäß der folgenden Formel (I) für das polymer gebundene Carbonat („lineares Carbonat“ LC) in der Reaktionsmischung in mol% umgerechnet:

$$LC = \frac{F(5,1-4,8) - F(4,5)}{F(5,1-4,8) + F(2,4) + 0,33 * F(1,2-1,0) + 0,25 * F(1,6-1,52)} * 100$$

(I)

Der Gewichtsanteil (in Gew.-%) polymer-gebundenen Carbonats (LC') in der Reaktionsmischung wurde nach Formel (II) berechnet,

$$LC' = \frac{[F(5,1-4,8) - F(4,5)] * 102}{N} * 100\% \quad (II)$$

wobei sich der Wert für N („Nenner“ N) nach Formel (III) berechnet:

$$N = [F(5,1-4,8) - F(4,5)] * 102 + F(4,5) * 102 + F(2,4) * 58 + 0,33 * F(1,2-1,0) * 58 + 0,25 * F(1,6-1,52) * 146 \quad (III)$$

Der Faktor 102 resultiert aus der Summe der Molmassen von CO₂ (Molmasse 44 g/mol) und der von Propylenoxid (Molmasse 58 g/mol), der Faktor 58 resultiert aus der Molmasse von Propylenoxid und der Faktor 146 resultiert aus der Molmasse des eingesetzten Starters 1,8-Octandiol (soweit vorhanden).

Der Gewichtsanteil (in Gew.-%) an cyclischem Carbonat (CC') in der Reaktionsmischung wurde nach Formel (IV) berechnet,

$$CC' = \frac{F(4,5) * 102}{N} * 100\% \quad (IV)$$

wobei sich der Wert für N nach Formel (III) berechnet.

Um aus den Werten der Zusammensetzung der Reaktionsmischung die Zusammensetzung bezogen auf den Polymer-Anteil (bestehend aus Polyetherpolyol, welches aus Starter und Propylenoxid während der unter CO₂-freien Bedingungen stattfindenden Aktivierungsschritten aufgebaut wurde, und Polyethercarbonatpolyol, aufgebaut aus Starter, Propylenoxid und Kohlendioxid während den in Gegenwart von CO₂ stattfindenden Aktivierungsschritten und während der Copolymerisation) zu berechnen, wurden die Nicht-Polymer-Bestandteile der Reaktionsmischung (d.h. cyclisches Propylencarbonat sowie ggf. vorhandenes, nicht umgesetztes Propylenoxid) rechnerisch eliminiert. Der Gewichtsanteil der Carbonat-Wiederholungseinheiten im Polyethercarbonatpolyol wurde in einen Gewichtsanteil Kohlendioxid mittels des Faktors $F = 44/(44+58)$ umgerechnet. Die Angabe des CO₂-Gehalts im Polyethercarbonatpolyol ist normiert auf den Anteil des Polyethercarbonatpolyol-Moleküls, das bei der Copolymerisation und ggf. den Aktivierungsschritten in Gegenwart von CO₂ gebildet wurde (d.h. der Anteil des

Polyethercarbonatpolyol-Moleküls, der aus dem Starter (1,8-Octandiol, soweit vorhanden) sowie aus der Reaktion des Starters mit Epoxid resultiert, das unter CO₂-freien Bedingungen zugegeben wurde, wurde hierbei nicht berücksichtigt).

Beispielsweise umfasst die Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen gemäß A), indem:

- 5 (α) eine H-funktionelle Startersubstanz oder ein Gemisch aus mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen vorgelegt und gegebenenfalls Wasser und/oder andere leicht flüchtige Verbindungen durch erhöhte Temperatur und/oder reduziertem Druck entfernt werden ("Trocknung"), wobei der DMC-Katalysator der H-funktionellen Startersubstanz oder dem Gemisch von mindestens zwei H-funktionellen Startersubstanzen vor oder nach der
- 10 Trocknung zugesetzt wird,
- (β) zur Aktivierung eine Teilmenge (bezogen auf die Gesamtmenge der bei der Aktivierung und Copolymerisation eingesetzten Menge an Alkylenoxiden) von einem oder mehreren Alkylenoxiden zu der aus Schritt (α) resultierenden Mischung zugesetzt wird, wobei diese Zugabe einer Teilmenge an Alkylenoxid gegebenenfalls in Gegenwart von CO₂ erfolgen kann,
- 15 und wobei dann die aufgrund der folgenden exothermen chemischen Reaktion auftretende Temperaturspitze ("Hotspot") und/oder ein Druckabfall im Reaktor jeweils abgewartet wird, und wobei der Schritt (β) zur Aktivierung auch mehrfach erfolgen kann,
- (γ) ein oder mehrere der Alkylenoxide und Kohlendioxid zu der aus Schritt (β) resultierenden Mischung zugesetzt werden, wobei die in Schritt (γ) eingesetzten Alkylenoxide gleich oder
- 20 verschieden sein können von den bei Schritt (β) eingesetzten Alkylenoxiden, und wobei sich nach Schritt (γ) kein weiterer Alkoxylierungsschritt anschließt.

Allgemein können zur Herstellung der Polyethercarbonatpolyole Alkylenoxide (Epoxide) mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Bei den Alkylenoxiden mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen handelt es sich beispielsweise um eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe

25 bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, 1-Butenoxid, 2,3-Butenoxid, 2-Methyl-1,2-propenoxid (Isobutenoxid), 1-Pentenoxid, 2,3-Pentenoxid, 2-Methyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-butenoxid, 1-Hexenoxid, 2,3-Hexenoxid, 3,4-Hexenoxid, 2-Methyl-1,2-pentenoxid, 4-Methyl-1,2-pentenoxid, 2-Ethyl-1,2-butenoxid, 1-Heptenoxid, 1-Octenoxid, 1-Nonenoxid, 1-Decenoxid, 1-Undecenoxid, 1-Dodecenoxid, 4-Methyl-1,2-pentenoxid, Butadienmonoxid, Isoprenmonoxid, Cyclopentenoxid,

30 Cyclohexenoxid, Cycloheptenoxid, Cyclooctenoxid, Styroloxid, Methylstyroloxid, Pinenoxid, ein- oder mehrfach epoxidierte Fette als Mono-, Di- und Triglyceride, epoxidierte Fettsäuren, C₁-C₂₄-Ester von epoxidierten Fettsäuren, Epichlorhydrin, Glycidol, und Derivate des Glycidols, wie beispielsweise Methylglycidylether, Ethylglycidylether, 2-Ethylhexylglycidylether, Allylglycidylether, Glycidylmethacrylat sowie epoxidfunktionelle Alkoxysilane, wie

35 beispielsweise 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan, 3-

Glycidioxypropyltripropoxysilan, 3-Glycidioxypropyl-methyl-dimethoxysilan, 3-Glycidioxypropylethyldiethoxysilan, 3-Glycidioxypropyltrilisopropoxysilan. Vorzugsweise werden als Alkylenoxide Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder 1,2 Butylenoxid, besonders bevorzugt Propylenoxid eingesetzt.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt der Anteil an Ethylenoxid an der insgesamt eingesetzten Menge an Propylenoxid und Ethylenoxid ≥ 0 und ≤ 90 Gew.-%, bevorzugt ≥ 0 und ≤ 50 Gew.-% und besonders bevorzugt frei von Ethylenoxid.

- Als geeignete H-funktionelle Startsubstanz können Verbindungen mit für die Alkoxylierung aktiven H-Atomen eingesetzt werden. Für die Alkoxylierung aktive Gruppen mit aktiven H-
10 Atomen sind beispielsweise -OH, -NH₂ (primäre Amine), -NH- (sekundäre Amine), -SH und -CO₂H, bevorzugt sind -OH und -NH₂, besonders bevorzugt ist -OH. Als H-funktionelle Startersubstanz wird beispielsweise eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, ein- oder mehrwertigen Alkoholen, mehrwertigen Aminen, mehrwertigen Thiolen, Aminoalkohole, Thioalkohole, Hydroxyester, Polyetherpolyole, Polyesterpolyole,
15 Polyesteretherpolyole, Polyethercarbonatpolyole, Polycarbonatpolyole, Polycarbonate, Polyethylenimine, Polyetheramine (z. B. sogenannte Jeffamine® von Huntsman, wie z. B. D-230, D-400, D-2000, T-403, T-3000, T-5000 oder entsprechende Produkte der BASF, wie z. B. Polyetheramin D230, D400, D200, T403, T5000), Polytetrahydrofurane (z. B. PolyTHF® der BASF, wie z. B. PolyTHF® 250, 650S, 1000, 1000S, 1400, 1800, 2000), Polytetrahydrofuranamine
20 (BASF Produkt Polytetrahydrofuranamin 1700), Polyetherthiole, Polyacrylatpolyole, Ricinusöl, das Mono- oder Diglycerid von Ricinolsäure, Monoglyceride von Fettsäuren, chemisch modifizierte Mono-, Di- und/oder Triglyceride von Fettsäuren, und C₁-C₂₄ Alkyl-Fettsäureester, die im Mittel mindestens 2 OH-Gruppen pro Molekül enthalten, eingesetzt. Beispielfhaft handelt es sich bei den C₁-C₂₄ Alkyl-Fettsäureester, die im Mittel mindestens 2 OH-Gruppen pro Molekül
25 enthalten, um Handelsprodukte wie Lupranol Balance® (Fa. BASF AG), Merginol®-Typen (Fa. Hobum Oleochemicals GmbH), Sovermol®-Typen (Fa. Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) und Soyol®TM-Typen (Fa. USSC Co.).

- Als monofunktionelle Starterverbindungen können Alkohole, Amine, Thiole und Carbonsäuren eingesetzt werden. Als monofunktionelle Alkohole können Verwendung finden: Methanol,
30 Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, tert-Butanol, 3-Buten-1-ol, 3-Butin-1-ol, 2-Methyl-3-buten-2-ol, 2-Methyl-3-butin-2-ol, Propagylalkohol, 2-Methyl-2-propanol, 1-tert-Butoxy-2-propanol., 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 1-Hexanol, 2-Hexanol, 3-Hexanol, 1-Heptanol, 2-Heptanol, 3-Heptanol, 1-Octanol, 2-Octanol, 3-Octanol, 4-Octanol, Phenol, 2-Hydroxybiphenyl, 3-Hydroxybiphenyl, 4-Hydroxybiphenyl, 2-Hydroxypyridin, 3-Hydroxypyridin,
35 4-Hydroxypyridin. Als monofunktionelle Amine kommen in Frage: Butylamin, tert-Butylamin,

Pentylamin, Hexylamin, Anilin, Aziridin, Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin. Als monofunktionelle Thiole können verwendet werden: Ethanthiol, 1-Propanthiol, 2-Propanthiol, 1-Butanthiol, 3-Methyl-1-butanthiol, 2-Buten-1-thiol, Thiophenol. Als monofunktionelle Carbonsäuren seien genannt: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Fettsäuren wie Stearinsäure, 5 Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Benzoesäure, Acrylsäure.

Als H-funktionelle Startersubstanzen geeignete mehrwertige Alkohole sind beispielweise zweiwertige Alkohole (wie beispielweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,4-Butendiol, 1,4-Butindiol, Neopentylglykol, 1,5-Pentandiol, Methylpentandiol (wie beispielweise 3-Methyl-1,5-pentandiol), 1,6-Hexandiol; 10 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane (wie beispielweise 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan), Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykole, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole); dreiwertige Alkohole (wie beispielweise Trimethylolpropan, Glycerin, Trishydroxyethylisocyanurat, Rizinusöl); vierwertige Alkohole (wie beispielsweise Pentaerythrit); 15 Polyalkohole (wie beispielweise Sorbit, Hexit, Saccharose, Stärke, Stärkehydrolysate, Cellulose, Cellulosehydrolysate, hydroxyfunktionalisierte Fette und Öle, insbesondere Rizinusöl), sowie alle Modifizierungsprodukte dieser zuvor genannten Alkohole mit unterschiedlichen Mengen an ϵ -Caprolacton. In Mischungen von H-funktionellen Startern können auch dreiwertige Alkohole, wie beispielsweise Trimethylolpropan, Glycerin, Trishydroxyethylisocyanurat und Rizinusöl eingesetzt 20 werden.

Die H-funktionellen Startersubstanzen können auch aus der Substanzklasse der Polyetherpolyole ausgewählt sein, insbesondere solchen mit einem Molekulargewicht M_n im Bereich von 100 bis 4000 g/mol, vorzugsweise 250 bis 2000 g/mol. Bevorzugt sind Polyetherpolyole, die aus sich wiederholenden Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten aufgebaut sind, bevorzugt mit einem 25 Anteil von 35 bis 100% Propylenoxideinheiten, besonders bevorzugt mit einem Anteil von 50 bis 100% Propylenoxideinheiten. Hierbei kann es sich um statistische Copolymere, Gradienten-Copolymere, alternierende oder Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid handeln. Geeignete Polyetherpolyole, aufgebaut aus sich wiederholenden Propylenoxid- und/oder Ethylenoxideinheiten sind beispielsweise die Desmophen[®]-, Acclaim[®]-, Arcol[®]-, Baycoll[®]-, 30 Bayfill[®]-, Bayflex[®]-, Baygal[®]-, PET[®]- und Polyether-Polyole der Bayer MaterialScience AG (wie z. B. Desmophen[®] 3600Z, Desmophen[®] 1900U, Acclaim[®] Polyol 2200, Acclaim[®] Polyol 4000I, Arcol[®] Polyol 1004, Arcol[®] Polyol 1010, Arcol[®] Polyol 1030, Arcol[®] Polyol 1070, Baycoll[®] BD 1110, Bayfill[®] VPPU 0789, Baygal[®] K55, PET[®] 1004, Polyether[®] S180). Weitere geeignete homo-Polyethylenoxide sind beispielsweise die Pluriol[®] E-Marken der BASF SE, geeignete homo- 35 Polypropylenoxide sind beispielsweise die Pluriol[®] P-Marken der BASF SE, geeignete gemischte

Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid sind beispielsweise die Pluronic® PE oder Pluriol® RPE-Marken der BASF SE.

- Die H-funktionellen Startersubstanzen können auch aus der Substanzklasse der Polyesterpolyole ausgewählt sein, insbesondere solchen mit einem Molekulargewicht M_n im Bereich von 200 bis 5 4500 g/mol, vorzugsweise 400 bis 2500 g/mol. Als Polyesterpolyole werden mindestens difunktionelle Polyester eingesetzt. Bevorzugt bestehen Polyesterpolyole aus alternierenden Säure- und Alkoholeinheiten. Als Säurekomponenten werden z. B. Bernsteinsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, 10 Hexahydrophthalsäureanhydrid oder Gemische aus den genannten Säuren und/oder Anhydride eingesetzt. Als Alkoholkomponenten werden z. B. Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit oder Gemische aus den genannten Alkoholen verwendet. Werden als Alkoholkomponente zweiwertige oder 15 mehrwertige Polyetherpolyole eingesetzt, so erhält man Polyesteretherpolyole die ebenfalls als Startersubstanzen zur Herstellung der Polyethercarbonatpolyole dienen können. Falls Polyetherpolyole zur Herstellung der Polyesteretherpolyole eingesetzt werden, sind Polyetherpolyole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 150 bis 2000 g/mol bevorzugt.
- 20 Des weiteren können als H-funktionelle Startersubstanzen Polycarbonatpolyole (wie beispielsweise Polycarbonatdiole) eingesetzt werden, insbesondere solchen mit einem Molekulargewicht M_n im Bereich von 150 bis 4500 g/mol, vorzugsweise 500 bis 2500, die beispielsweise durch Umsetzung von Phosgen, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat oder Diphenylcarbonat und di- und/oder polyfunktionellen Alkoholen oder Polyesterpolyolen oder Polyetherpolyolen hergestellt werden. 25 Beispiele zu Polycarbonatpolyolen finden sich z. B. in der EP-A 1359177. Beispielsweise können als Polycarbonatdiole die Desmophen® C-Typen der Bayer MaterialScience AG verwendet werden, wie z. B. Desmophen® C 1100 oder Desmophen® C 2200.

- Ebenfalls können Polyethercarbonatpolyole als H-funktionelle Startersubstanzen eingesetzt werden. Insbesondere werden Polyethercarbonatpolyole, die nach dem oben beschriebenen 30 Verfahren hergestellt werden, eingesetzt. Diese als H-funktionelle Startersubstanzen eingesetzten Polyethercarbonatpolyole werden hierzu in einem separaten Reaktionsschritt zuvor hergestellt.

Bevorzugte H-funktionelle Startersubstanzen sind Alkohole der allgemeinen Formel (V),



- wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele für Alkohole gemäß Formel (V) sind Ethylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol und 1,12-Dodecandiol. Weitere bevorzugte H-funktionelle Startersubstanzen sind Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Umsetzungsprodukte der Alkohole gemäß Formel (I) mit ϵ -Caprolacton, z.B. Umsetzungsprodukte von Trimethylolpropan mit ϵ -Caprolacton, Umsetzungsprodukte von Glycerin mit ϵ -Caprolacton, sowie Umsetzungsprodukte von Pentaerythrit mit ϵ -Caprolacton. Weiterhin bevorzugt werden als H-funktionelle Startersubstanzen Wasser, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Rizinusöl, Sorbit und Polyetherpolyole, aufgebaut aus sich wiederholenden Polyalkylenoxideinheiten, eingesetzt.
- 10 Besonders bevorzugt handelt es sich bei den H-funktionellen Startersubstanzen um eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2-Methylpropan-1,3-diol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, di- und trifunktionelle Polyetherpolyole, wobei das Polyetherpolyol aus einer di- oder tri-H-funktionellen Startersubstanz und Propylenoxid bzw. einer di- oder tri-H-funktionellen Startersubstanz, Propylenoxid und Ethylenoxid aufgebaut ist. Die Polyetherpolyole haben bevorzugt ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 62 bis 4500 g/mol und insbesondere ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 62 bis 3000 g/mol, ganz besonders bevorzugt ein Molekulargewicht von 62 bis 1500 g/mol. Bevorzugt haben die
- 15 Polyetherpolyole eine Funktionalität von ≥ 2 bis ≤ 3 .
- 20

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Polyethercarbonatpolyol durch Anlagerung von Kohlendioxid und Alkylenoxiden an H-funktionelle Startersubstanzen unter Verwendung von Multimetallcyanid-Katalysatoren (DMC-Katalysatoren) erhältlich. Die Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen durch Anlagerung von Alkylenoxiden und CO_2 an H-funktionelle Starter unter Verwendung von DMC-Katalysatoren ist beispielsweise aus der EP-A 0222453, WO-A 2008/013731 und EP-A 2115032 bekannt.

25

DMC-Katalysatoren sind im Prinzip aus dem Stand der Technik zur Homopolymerisation von Epoxiden bekannt (siehe z.B. US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 und US-A 5 158 922). DMC-Katalysatoren, die z.B. in US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO-A 97/40086, WO-A 98/16310 und WO-A 00/47649 beschrieben sind, besitzen eine sehr hohe Aktivität in der Homopolymerisation von Epoxiden und ermöglichen die Herstellung von Polyetherpolyolen und/oder Polyethercarbonatpolyolen bei sehr geringen Katalysatorkonzentrationen (25 ppm oder weniger). Ein typisches Beispiel sind die in EP-A 700 949 beschriebenen hochaktiven DMC-Katalysatoren, die neben einer

30 Doppelmetallcyanid-Verbindung (z.B. Zinkhexacyanocobaltat(III)) und einem organischen

35

Komplexliganden (z.B. tert.-Butanol) noch einen Polyether mit einem zahlenmittlerem Molekulargewicht M_n größer als 500 g/mol enthalten.

Der DMC-Katalysator wird zumeist in einer Menge von ≤ 1 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von $\leq 0,5$ Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von ≤ 500 ppm und insbesondere in einer
5 Menge von ≤ 300 ppm, jeweils bezogen auf das Gewicht des Polyethercarbonatpolyols eingesetzt.

Die Komponente B) umfasst Polyetherpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g, vorzugsweise von ≥ 20 bis ≤ 112 mg KOH/g und besonders bevorzugt ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 80 mg KOH/g, einem Anteil an primären OH-Gruppen von ≥ 20
10 bis ≤ 80 mol-%, bevorzugt ≥ 30 bis ≤ 60 mol-% bezogen auf die Gesamtzahl primärer und sekundärer OH-Gruppen und einem Anteil an Ethylenoxid von 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Propylenoxid und Ethylenoxid und ist frei von Carbonateinheiten. Die Herstellung der Verbindungen gemäß B) kann durch katalytische Addition
15 Alkylenoxiden an eine oder mehrere H-funktionelle Starterverbindungen erfolgen.

Als weitere Alkylenoxide (Epoxide) können Alkylenoxide mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Bei den Alkylenoxiden mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen handelt es sich beispielsweise um eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1-Butenoxid, 2,3-Butenoxid, 2-Methyl-1,2-propenoxid (Isobutenoxid), 1-Pentenoxid, 2,3-Pentenoxid,
20 2-Methyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-butenoxid, 1-Hexenoxid, 2,3-Hexenoxid, 3,4-Hexenoxid, 2-Methyl-1,2-pentenoxid, 4-Methyl-1,2-pentenoxid, 2-Ethyl-1,2-butenoxid, 1-Heptenoxid, 1-Octenoxid, 1-Nonenoxid, 1-Decenoxid, 1-Undecenoxid, 1-Dodecenoxid, 4-Methyl-1,2-pentenoxid, Butadienmonoxid, Isoprenmonoxid, Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid, Cycloheptenoxid, Cyclooctenoxid, Styroloxid, Methylstyroloxid, Pinenoxid, ein- oder mehrfach epoxidierte Fette als
25 Mono-, Di- und Triglyceride, epoxidierte Fettsäuren, C_1 - C_{24} -Ester von epoxidierten Fettsäuren, Epichlorhydrin, Glycidol, und Derivate des Glycidols, wie beispielsweise Methylglycidylether, Ethylglycidylether, 2-Ethylhexylglycidylether, Allylglycidylether, Glycidylmethacrylat sowie epoxidfunktionelle Alkyoxysilane, wie beispielsweise 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltripropoxysilan, 3-Glycidyloxypropyl-
30 methyl-dimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropylethyl-diethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyl-trisopropoxysilan. Vorzugsweise wird als weiteres Alkylenoxid 1,2 Butylenoxid eingesetzt.

Die Alkylenoxide können dem Reaktionsgemisch einzeln, im Gemisch oder nacheinander zugeführt werden. Es kann sich um statistische oder um Block-Copolymere handeln. Werden die

Alkylenoxide nacheinander dosiert, so enthalten die hergestellten Produkte (Polyetherpolyole) Polyetherketten mit Blockstrukturen.

Die H-funktionellen Starterverbindungen weisen Funktionalitäten von ≥ 2 bis ≤ 6 , bevorzugt ≥ 3 bis ≤ 4 auf und sind vorzugsweise hydroxyfunktionell (OH-funktionell). Beispiele für hydroxyfunktionelle Starterverbindungen sind Propylenglykol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Hexandiol, Pentandiol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, 1,12-Dodecandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Triethanolamin, Pentaerythrit, Sorbitol, Saccharose, Hydrochinon, Brenzcatechin, Resorcin, Bisphenol F, Bisphenol A, 1,3,5-Trihydroxybenzol, methylolgruppenhaltige Kondensate aus Formaldehyd und Phenol oder Melamin oder Harnstoff. Vorzugsweise wird als Starterverbindung 1,2-Propylenglykol und /oder Glycerin und/oder Trimethylolpropan und /oder Sorbitol eingesetzt.

Die Komponente C umfasst Polymerpolyole, PHD-Polyole und PIPA-Polyole. Polymerpolyole sind Polyole, die Anteile von durch radikalische Polymerisation geeigneter Monomere wie Styrol oder Acrylnitril in einem Basispolyol erzeugten festen Polymeren enthalten. PHD (Polyharnstoffdispersion)-Polyole werden beispielsweise hergestellt durch in situ Polymerisation eines Isocyanats oder einer Isocyanat-Mischung mit einem Diamin und/oder Hydrazin in einem Polyol, vorzugsweise einem Polyetherpolyol. Vorzugsweise wird die PHD-Dispersion hergestellt durch Umsetzung einer Isocyanat-Mischung eingesetzt aus einer Mischung aus 75 bis 85 Gew.-% 2,4-Toluyldiisocyanat (2,4-TDI) und 15 bis 25 Gew.-% 2,6-Toluyldiisocyanat (2,6-TDI) mit einem Diamin und/oder Hydrazin in einem Polyetherpolyol, vorzugsweise einem Polyetherpolyol hergestellt durch Alkoxylierung eines trifunktionellen Starters (wie beispielsweise Glycerin und/oder Trimethylolpropan). Verfahren zur Herstellung von PHD-Dispersionen sind beispielsweise beschrieben in US 4,089,835 und US 4,260,530. Bei den PIPA-Polyolen handelt es sich um durch Polyisocyanat-Polyaddition mit Alkanolaminen-modifizierte Polyetherpolyole, wobei das Polyetherpolyol eine Funktionalität von 2,5 bis 4 und eine Hydroxylzahl von ≥ 3 mg KOH/g bis ≤ 112 mg KOH/g (Molekulargewicht 500 bis 18000) aufweist. PIPA-Polyole sind in GB 2 072 204 A, DE 31 03 757 A1 und US 4 374 209 A eingehend beschrieben.

Geeignete Isocyanat-Komponenten sind unter anderem die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, zum Beispiel das 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat, sowie beliebige Gemische dieser Isomeren ("TDI"); Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI") und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate ("modifizierte Polyisocyanate"), insbesondere solche modifizierten Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-Toluyldiisocyanat bzw. vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten.

Vorzugsweise wird als Polyisocyanat mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat, 4,4'- und 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat ("Mehrkern-MDI") eingesetzt.

- 5 Selbstverständlich können weiterhin in der Polyurethanweichschaum-Herstellung übliche Additive wie Stabilisatoren, Katalysatoren etc. mit verwendet werden.

Weitere Aspekte und Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden nachfolgend beschrieben. Sie können beliebig miteinander kombiniert werden, sofern sich aus dem Zusammenhang nicht eindeutig das Gegenteil ergibt.

- 10 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt in der gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente der Gesamtanteil an aus Kohlendioxid stammenden Einheiten in den vorhandenen Polyolen $\geq 2,0$ Gewichts-% bis $\leq 30,0$ Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der vorhandenen Polyole. Vorzugsweise beträgt dieser Anteil $\geq 5,0$ Gewichts-% bis $\leq 25,0$ Gewichts-%, besonders bevorzugt $\geq 8,0$ Gewichts-% bis $\leq 20,0$ Gewichts-%.
- 15 Zur Herstellung der Polyurethanweichschaumstoffe werden die Reaktionskomponenten nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren zur Umsetzung gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient, z.B. solcher, die in der EP-A 355 000 beschrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen, die auch erfindungsgemäß in Frage kommen, werden im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1993, z.B. auf den Seiten 139 bis 265, beschrieben.
- 20

- Die Polyurethanweichschaumstoffe können als Formschaumstoffe, z.B. Heißformschaumstoffe hergestellt werden. Gegenstand der Erfindung sind daher ein Verfahren zur Herstellung der Polyurethanweichschaumstoffe, die nach diesen Verfahren hergestellten Polyurethanweichschaumstoffe, die nach diesen Verfahren hergestellten Polyurethanweichformschaumstoffe, die
- 25 nach diesen Verfahren hergestellten Polyurethanweichheißformschaumstoffe, die Verwendung der Polyurethanweichschaumstoffe zur Herstellung von Formteilen sowie die Formteile selbst. Die nach der Erfindung erhältlichen Polyurethanweichschaumstoffe finden beispielsweise folgende Anwendung: Möbelpolsterungen, Textileinlagen, Matratzen, Automobilsitze, Kopfstützen, Armlehnen, Schwämme, Schaumstofffolien zur Verwendung in Automobilteilen wie
- 30 beispielsweise Dachhimmeln, Türseitenverkleidungen, Sitzauflagen und Bauelemente. Bevorzugt finden die Polyurethanweichschaumstoffe Anwendung als Automobilsitze.

Bei der Herstellung von Formschäumen im Heißschaumverfahren wird zuerst die Form mit einem Trennmittel vorbereitet und gegebenenfalls Einlegeteile wie Flockenverbundschäum oder Draht

eingesetzt. Danach wird die Reaktionsmasse in die Form eingebracht. Die Dosierung und Mischung kann mit Hoch- oder Niederdruckmaschinen erfolgen. Die Rohstoffe werden üblicherweise im Bereich von 15 °C bis 50 °C, bevorzugt zwischen 18 und 30 °C und besonders bevorzugt zwischen 20 °C und 24 °C verarbeitet. Die Form hat üblicherweise eine Temperatur zwischen 20 °C und 60 °C, bevorzugt zwischen 25 °C und 50 °C und besonders bevorzugt zwischen 30 °C und 40 °C. Die gefüllte Form wird mit einem Deckel, der Austrittsbohrungen hat, verschlossen und in einem Temperierofen überführt. Die notwendigen Austrittsbohrungen sind zahlreich und ermöglichen, dass überschüssiger Schaum austreten kann. Daher kann nahezu drucklos gearbeitet werden und die Formenverschlüsse sind nur schwach dimensioniert. In dem Ofen wird der Schaum getempert. Der Ofen erhitzt die Form auf eine Forminnenwandtemperatur von 60 °C bis 250 °C, vorzugsweise von 100 bis 140 °C. Nach einer Ausreaktionszeit von beispielsweise 10 bis 15 Minuten wird die Form geöffnet und der Formschaum kann entnommen werden. Die Form wird wieder abgekühlt und der Prozess kann neu gestartet werden. Die industrielle Herstellung von Heißformschäumen erfolgt normalerweise in einem Kreislauf.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist der Polyurethanweichschaumstoff eine Stauchhärte (40% Kompression) gemäß DIN EN ISO 1798 von $\geq 0,8$ kPa bis $\leq 12,0$ kPa, vorzugsweise $\geq 2,0$ kPa bis $\leq 8,0$ kPa auf.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt die Kennzahl ≥ 85 bis ≤ 125 . Vorzugsweise liegt die Kennzahl in einem Bereich von ≥ 90 bis ≤ 120 . Die Kennzahl (Index) gibt das prozentuale Verhältnis der tatsächlich eingesetzten Isocyanat-Menge zur stöchiometrischen, d.h. für die Umsetzung der OH-Äquivalente berechnete Menge an Isocyanat-Gruppen (NCO)-Menge an.

$$\text{Kennzahl} = [\text{Isocyanat-Menge eingesetzt}] : (\text{Isocyanat-Menge berechnet}) \cdot 100 \quad (\text{VI})$$

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens findet die Reaktion der Isocyanat-Komponente mit der Isocyanat-reaktiven Komponente in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatoren statt. Als Katalysatoren können aliphatische tertiäre Amine (beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Tetramethylbutandiamin), cycloaliphatische tertiäre Amine (beispielsweise 1,4-Diaza(2,2,2)bicyclooctan), aliphatische Aminoether (beispielsweise Dimethylaminoethylether und N,N,N-Trimethyl-N-hydroxyethyl-bisaminoethylether), cycloaliphatische Aminoether (beispielsweise N-Ethylmorpholin), aliphatische Amidine, cycloaliphatische Amidine, Harnstoff, Derivate des Harnstoffs (wie beispielsweise Aminoalkylharnstoffe, siehe zum Beispiel EP-A 0 176 013, insbesondere (3-Dimethylaminopropylamin)-harnstoff) und Zinn-Katalysatoren (wie beispielsweise Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat, Zinn(II)-ethylhexanoat, Zinnricinoleat) eingesetzt werden.

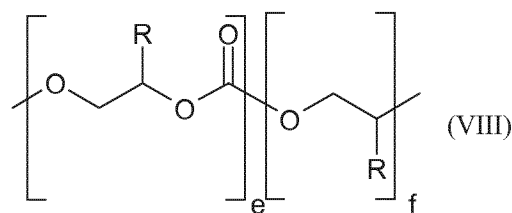
In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens findet die Reaktion in Gegenwart von Wasser als Treibmittel statt. Es ist möglich, dass weitere physikalische oder chemische Treibmittel wie z. B. flüssiges Kohlendioxid oder Dichlormethan anwesend sind.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst die Isocyanat-Komponente mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe 2,4-, 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat ("Mehrkern-MDI"). Bevorzugt ist ein Toluylendiisocyanat-Isomerengemisch aus 80 Gew.-% 2,4- und 20 Gew.-% 2,6-TDI.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weisen das oder die Polyethercarbonatpolyole gemäß A) eine Hydroxylzahl von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g auf und sind erhältlich durch Copolymerisation von $\geq 2,0$ Gew.-% bis $\leq 30,0$ Gew.-% Kohlendioxid und ≥ 70 Gew.-% bis ≤ 98 Gew.-% Propylenoxid in Gegenwart eines hydroxyfunktionellen Startermolekül, wie beispielsweise Trimethylolpropan und/oder Glycerin und/oder Propylenglykol und/oder Sorbitol. Die Hydroxylzahl kann gemäß DIN 53240 bestimmt werden.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weisen das oder die Polyole gemäß B) eine Hydroxylzahl von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 80 mg KOH/g und einen Gehalt an primären OH-Gruppen von ≥ 20 bis ≤ 80 mol-% bezogen auf die Gesamtzahl primärer und sekundärer OH-Gruppen auf und sind erhältlich durch Copolymerisation von ≥ 5 Gew.-% bis ≤ 30 Gew.-% Ethylenoxid und ≥ 70 Gew.-% bis ≤ 95 Gew.-% Propylenoxid in Gegenwart eines hydroxyfunktionellen Startermoleküls, wie beispielsweise Trimethylolpropan und/oder Glycerin und/oder Propylenglykol und/oder Sorbitol. Die Hydroxylzahl kann gemäß DIN 53240 bestimmt werden.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß einer der vorstehenden Ausführungsformen, wobei das oder die Polyethercarbonatpolyole A) Blöcke gemäß Formel (VIII) mit einem Verhältnis von e/f von 2 : 1 bis 1 : 20 aufweisen.



Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin einen Polyurethanweichschaum, welcher durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich ist. Dessen Rohdichte gemäß DIN EN ISO 3386-1-98 kann

im Bereich von $\geq 10 \text{ kg/m}^3$ bis $\leq 150 \text{ kg/m}^3$, vorzugsweise im Bereich von $\geq 15 \text{ kg/m}^3$ bis $\leq 60 \text{ kg/m}^3$ liegen.

Beispiele

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele weiter erläutert werden, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Es bedeuten:

- 5 Polyol A: Polyetherpolyol mit einer OH-Zahl von 56 mg KOH/g, hergestellt in Gegenwart von KOH als Katalysator durch Addition von Propylenoxid und Ethylenoxid unter Verwendung von Glycerin als Starter. Das Polyetherpolyol hat einen Ethylenoxid-Endblock, 45 mol% primären OH-Gruppen und enthält 83% Propylenoxid und 13% Ethylenoxid.

Polyol B: Polyetherpolyol mit einer OH-Zahl von 56 mg KOH/g, hergestellt in Gegenwart von KOH als Katalysator durch Addition von Propylenoxid unter Verwendung von Glycerin als Starter.

- 10 Polyol C: Trifunktionelles Polyethercarbonatpolyol auf Basis Glycerin mit Hydroxylzahl 57 mg KOH/g, erhalten durch Copolymerisation von 20 Gew.-% Kohlendioxid mit 80 Gew.-% Propylenoxid.

- Polyol D: Arcol® Polyol HS 100 (Polymerpolyol Firma Bayer MaterialScience) ist ein inaktives Polyether Polyol mit einem Styrol-Acrylnitril (SAN) Polymer mit einem Feststoffgehalt von ca.
15 45 Gew.-% und einer OH-Zahl von ca. 28 mg KOH/g.

B4900: Tegostab® B4900 ist ein Silikonstabilisator für Heißformschaum der Firma Evonik

Niax A1: Niax® catalyst A-1 ist ein Aminkatalysator der Firma Momentive

SO: Dabco® T-9 (Zinn-II-octanoat) ist ein Katalysator der Firma Air Products

- T80: Desmodur T80 ist ein Produkt der Firma Bayer MaterialScience AG und besteht aus 2,4- und
20 2,6-Diisocyanat-toluol.

Die Rohdichte wurde gemäß DIN EN ISO 845 bestimmt.

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

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

- 25 Die Druckverformung wurde gemäß DIN EN ISO 1856 bestimmt.

Die Hydroxylzahl wurde gemäß DIN 53240 bestimmt.

Bestimmung des Anteils an primären OH-Gruppen: mittels ¹H-NMR (Bruker DPX 400, Deuteriochloroform):

- Zur Bestimmung des Gehaltes an primären OH-Gruppen wurden die Polyol-Proben zunächst
30 peracetyliert.

Dabei wurde folgendes Peracetylierungsgemisch angesetzt:

9,4 g Essigsäureanhydrid p.A.

1,6 g Essigsäure p.A.

100 ml Pyridin p.A.

Für die Peracetylierungsreaktion wurden 10 g Polyol (Polyethercarbonatpolyol oder Polyetherpolyol) in einen 300 ml-Schliffenmeyerkolben eingewogen. Das Volumen an Peracetylierungsgemisch richtete sich nach der OH-Zahl des zu peracetylierenden Polyols, wobei (jeweils bezogen auf 10 g Polyol) die OH-Zahl des Polyols aufgerundet wird auf die nächste 10er-
 5 Stelle; Pro 10 mg KOH/g werden dann 10 ml an Peracetylierungsgemisch zugesetzt. Beispielsweise wurden der Probe von 10 g eines Polyols mit einer OH-Zahl = 45,1 mg KOH/g entsprechend 50 ml Peracetylierungsgemisch zugesetzt.

Nach der Zugabe von Siedeperlen aus Glas wurde der Schliffenmeyerkolben mit einem Steigrohr (Luftkühler) versehen und die Probe 75 min bei schwachem Rückfluss gekocht. Das
 10 Probengemisch wurde dann in einen 500 ml-Rundkolben überführt, und über einen Zeitraum von 30 min bei 80°C und 10 mbar (absolut) wurden flüchtige Bestandteile (im wesentlichen Pyridin, Essigsäure und überschüssiges Essigsäureanhydrid) abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde anschließend dreimal mit je 100 ml Cyclohexan (alternativ wurde Toluol eingesetzt in den Fällen, in denen sich der Destillationsrückstand in Cyclohexan nicht löste) versetzt und flüchtige
 15 Bestandteile jeweils bei 15 min bei 80 °C und 400 mbar (absolut) entfernt. Anschließend wurden flüchtige Bestandteile der Probe eine Stunde bei 100 °C und 10 mbar (absolut) entfernt.

Zur Bestimmung der molaren Anteile an primären und sekundären OH-Endgruppen im Polyol wurde die so vorbereitete Probe in deuteriertem Chloroform gelöst und mittels ¹H-NMR (Firma Bruker, DPX 400, 400 MHz, Pulsprogramm zg30, Wartezeit d1: 10s, 64 Scans) untersucht. Die
 20 relevanten Resonanzen im ¹H-NMR (bezogen auf TMS = 0 ppm) sind wie folgt:

Methylsignal einer peracetylierten sekundären OH-Endgruppe: 2,04 ppm

Methylsignal einer peracetylierten primären OH-Endgruppe: 2,07 ppm

Der molare Anteil der sekundären und primären OH-Endgruppen ergibt sich dann wie folgt:

Anteil sekundärer OH-Endgruppen (CH-OH) = $F(2,04) / (F(2,04) + F(2,07)) * 100 \%$ (X)

25 Anteil primärer OH-Endgruppen (CH₂-OH) = $F(2,07) / (F(2,04) + F(2,07)) * 100 \%$ (XI)

In den Formeln (X) und (XI) steht F für Fläche der Resonanz bei 2,04 ppm bzw. 2,07 ppm.

Herstellung von Polyurethan-Weichformschaumstoffen

30 In für die Herstellung von Polyurethan-Weichformschaumstoffen im Heißformschaumverfahren üblicher Verarbeitungsweise nach dem Einstufenverfahren werden die in den Beispielen der in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Einsatzstoffe miteinander zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wird in eine auf 40 °C geheizte und vorher mit einem Trennmittel (Gorapur LH724-3) bestrichene Metallform eingebracht, mit einem Deckel, der zahlreiche
 35 Entlüftungsbohrungen hat, verschlossen und danach für 15 Minuten in einem Trockenschrank bei 140°C gegeben. Die Einsatzmenge der Rohstoffe wurde so gewählt, dass die Form gleichmäßig gefüllt ist.

POLYOL	Unit	Vergleichs beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Vergleichs beispiel 4	Vergleichs beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
Polyol A	Tle.	100	50	25			35	50
Wasser	Tle.	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
B4900	Tle.	1,0	1,5	2,0	1,5	1,5	1,0	1,0
Polyol C	Tle.	0	50	75	50	75	35	50
Polyol B					50	75		
Polyol D							30	
Niax A1	Tle.	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
SO	Tle.	0,10	0,14	0,14	0,20	0,20	0,14	0,1
Isocyanat								
T80	Tle.	42,5	42,5	42,5	42,6	42,7	41,30	42,5
VERARBEITUNG								
Kennzahl		100	100	100	100	100	100	100
CO ₂ Anteil Gew.-% im Schaum			7	10	7	10	5	7
PRÜFERGEBNISSE								
Roh-dichte	kg/m ³	30,9	29,7	28,8	28,34	27,43	30,15	-
Stauchhärte CLD 4/40	kPa	3,44	3,53	2,92	3,51	3,18	5,18	-
Zugfestigkeit	kPa	105	119	123	97	85	126	-
Bruchdehnung	%	166	179	189	194	155	156	-
Druckverformungsrest 50%/22h/70°C	% (ct)	2,3	2,6	2,9	4,1	4,5	2,7	-
Druckverformungsrest 75%/22h/70°C	% (ct)	2,6	3,1	5	7,9	8,8	5,2	-

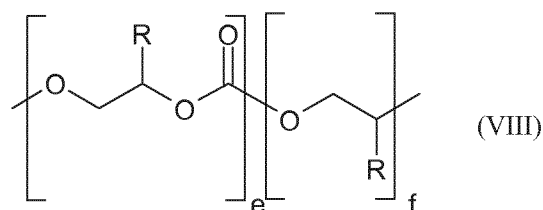
Tabelle 1

- Die erfindungsgemäßen Beispiele 2 und 3, die das Polyethercarbonatpolyol und ein EO-haltiges Polyetherpolyol enthalten, haben vergleichbare Rohdichten, eine bessere Zugfestigkeit und Bruchdehnung als das Vergleichsbeispiel 1, das kein Polyethercarbonatpolyol enthält. Gegenüber den Vergleichsbeispielen 4 bzw. 5, die das Polyethercarbonatpolyol in Kombination mit einem rein PO-haltigen Polyether enthalten, zeigen die erfindungsgemäßen Beispiele 2 und 3 bei vergleichbarer Rohdichte deutlich bessere Werte bezüglich der Zugfestigkeit und des Druckverformungsrestes (Compression Set),.
- 10 Die Katalysator- und Stabilisatormenge wurde angepasst, um vergleichbare Schäume ohne offensichtliche Defekte (z.B. starkes Setzen Rissbildung) zu erhalten. So führt die Katalysator- und Stabilisatormenge aus Vergleichsbeispiel 1 mit der Polyolzusammensetzung aus Beispiel 2 zu einem vertikalen Riss durch den Schaum. Der Versuch ist in Beispiel 7 beschrieben. Durch den Riss konnten keine Mechanischen
- 15 Eigenschaften bestimmt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen durch Reaktion einer Isocyanat-Komponente mit einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente, wobei die gegenüber Isocyanaten reaktive Komponente die folgenden Bestandteile umfasst:
 - 5 A) ≥ 10 bis ≤ 90 Gew.-% eines Polyethercarbonatpolyols mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g erhältlich durch Copolymerisation von
$$\geq 2$$
 Gew.-% bis ≤ 30 Gew.-% Kohlendioxid und ≥ 70 Gew.-% bis ≤ 98 Gew.-% einem oder mehrerer Alkylenoxide
 - 10 in Gegenwart eines oder mehrerer H-funktioneller Startermoleküle mit einer durchschnittlichen Funktionalität von ≥ 1 bis ≤ 6 ,
 - B) ≤ 90 bis ≥ 10 Gew.-% eines Polyetherpolyols mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g, einem Anteil an primären OH-Gruppen von ≥ 20 bis ≤ 80 mol-%, bezogen auf die Gesamtzahl primärer und
 - 15 sekundärer OH-Gruppen und einem Anteil an Ethylenoxid von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Propylenoxid und Ethylenoxid,
 - wobei das Polyetherpolyol frei von Carbonateinheiten ist und
 - durch katalytische Addition von Ethylenoxid und Propylenoxid und gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren Alkylenoxiden an eine oder mehrere H-funktionelle
 - 20 Starterverbindungen mit einer Funktionalität von ≥ 2 bis ≤ 6 , erhältlich ist,
 - C) ≥ 0 bis ≤ 45 Gew.-% eines oder mehrerer Polymerpolyole, PHD-Polyole und/oder PIPA-Polyole.
 - wobei sich die Gesamtmenge aus A), B) und C) zu 100 Gew.-% ergibt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Alkylenoxid/die Alkylenoxide in Komponente A)25 ausgewählt ist/sind aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid und 1,2 Butylenoxid.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das Polyethercarbonatpolyol eine Hydroxylzahl von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 150 mg KOH/g aufweist.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Polyetherpolyol in Komponente B einem Anteil an primären OH-Gruppen von ≥ 30 bis ≤ 60 mol-%, bezogen auf die Gesamtzahl primärer und sekundärer OH-Gruppen, aufweist.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Polyetherpolyol in Komponente B einem Anteil an Ethylenoxid von 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Propylenoxid und Ethylenoxid aufweist.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Polyetherpolyol in Komponente B neben Ethylenoxid und Propylenoxid keine weiteren Alkylenoxide enthält.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Polyetherpolyol in Komponente B eine Hydroxylzahl von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 112 mg KOH/g aufweist.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei in der gegenüber Isocyanaten reaktive Komponente ≥ 20 bis ≤ 80 Gew.-% A) und ≤ 80 bis ≥ 20 Gew.-% B) enthalten sind.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei in der gegenüber Isocyanaten reaktive Komponente ≥ 30 bis ≤ 70 A) und ≤ 70 bis ≥ 30 Gew.-% B) enthalten sind.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei in der gegenüber Isocyanaten reaktive Komponente ≥ 5 bis ≤ 35 Gew.-% C enthalten sind.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Isocyanat-Komponente 2,4-, 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und/oder Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat ("Mehrkern-MDI") umfasst.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das Polyethercarbonatpolyol (A) Blöcke gemäß Formel (VIII) mit einem Verhältnis e/f von 2:1 bis 1:20 aufweist.



13. Polyurethanweichschaum, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12.

14. Polyurethanweichschaum gemäß Anspruch 13, wobei es sich um einen Heißformschaum handelt.
15. Verwendung des Polyurethanweichschaums gemäß Anspruch 13 oder 14 zur Herstellung von Möbelpolsterungen, Textileinlagen, Matratzen, Automobilsitzen, Kopfstützen, Armlehnen, Schwämmen, Schaumstofffolien zur Verwendung in Automobilteilen wie beispielsweise Dachhimmeln, Türseitenverkleidungen, Sitzauflagen und Bauelementen, wobei die Verwendung zur Herstellung von Automobilsitzen bevorzugt ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/059470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C08G18/48	C08G18/76	C08G18/18
C08G18/44	C08G18/63	C08G18/16
ADD. C08G101/00		
C08G18/24	C08G18/42	C08G18/40
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) 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	WO 2014/072336 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 15 May 2014 (2014-05-15) cited in the application	1-14
Y	page 34, line 24 - page 38, line 32; examples 1-5	15
Y	page 39 - page 41; claims 13-14; examples 6-15; tables 1, 2	15
Y	----- EP 2 465 890 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 20 June 2012 (2012-06-20) paragraph [0074]	15
A	----- EP 2 730 598 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 14 May 2014 (2014-05-14) the whole document	1-15

<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 7 June 2016		Date of mailing of the international search report 14/06/2016
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 Sütterlin, Martin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/059470

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014072336	A1	15-05-2014	CA 2890447 A1 15-05-2014
			CN 104769008 A 08-07-2015
			EP 2917264 A1 16-09-2015
			JP 2015533915 A 26-11-2015
			KR 20150084820 A 22-07-2015
			SG 11201502736Y A 28-05-2015
			US 2015299374 A1 22-10-2015
			WO 2014072336 A1 15-05-2014

EP 2465890	A1	20-06-2012	CA 2821812 A1 21-06-2012
			CN 103429637 A 04-12-2013
			EP 2465890 A1 20-06-2012
			EP 2652008 A1 23-10-2013
			ES 2525753 T3 29-12-2014
			JP 2014503631 A 13-02-2014
			KR 20140035328 A 21-03-2014
			SG 190274 A1 31-07-2013
			US 2013296450 A1 07-11-2013
			WO 2012080192 A1 21-06-2012

EP 2730598	A1	14-05-2014	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/059470

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C08G18/48	C08G18/76
	C08G18/44	C08G18/63
ADD.	C08G101/00	
	C08G18/18	C08G18/24
	C08G18/16	C08G18/42
		C08G18/40
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2014/072336 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 15. Mai 2014 (2014-05-15) in der Anmeldung erwähnt	1-14
Y	Seite 34, Zeile 24 - Seite 38, Zeile 32; Beispiele 1-5	15
Y	Seite 39 - Seite 41; Ansprüche 13-14; Beispiele 6-15; Tabellen 1, 2	
Y	EP 2 465 890 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 20. Juni 2012 (2012-06-20) Absatz [0074]	15
A	EP 2 730 598 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 14. Mai 2014 (2014-05-14) das ganze Dokument	1-15
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7. Juni 2016		14/06/2016
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 Sütterlin, Martin

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/059470

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2014072336	A1	15-05-2014	CA	2890447 A1	15-05-2014
			CN	104769008 A	08-07-2015
			EP	2917264 A1	16-09-2015
			JP	2015533915 A	26-11-2015
			KR	20150084820 A	22-07-2015
			SG 11201502736Y	A	28-05-2015
			US	2015299374 A1	22-10-2015
			WO	2014072336 A1	15-05-2014

EP 2465890	A1	20-06-2012	CA	2821812 A1	21-06-2012
			CN	103429637 A	04-12-2013
			EP	2465890 A1	20-06-2012
			EP	2652008 A1	23-10-2013
			ES	2525753 T3	29-12-2014
			JP	2014503631 A	13-02-2014
			KR	20140035328 A	21-03-2014
			SG	190274 A1	31-07-2013
			US	2013296450 A1	07-11-2013
			WO	2012080192 A1	21-06-2012

EP 2730598	A1	14-05-2014	KEINE		
