

(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

1. Dezember 2016 (01.12.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/188675 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/48 (2006.01) *C08G 18/79* (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) *C08J 9/12* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/058629

(22) Internationales Anmeldedatum:

19. April 2016 (19.04.2016)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

15169712.5 28. Mai 2015 (28.05.2015) EP

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

(72) Erfinder: OTERO MARTINEZ, Iran; Stemwederbergstr. 96, 32351 Stemwede (DE). ZARBAKHSH, Sirus; Neustadterstr 25, 67117 Limburgerhof (DE).

(74) Anwalt: BASF IP ASSOCIATION; BASF SE, ZRX C006, 67056 Ludwigshafen (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: POLYURETHANES WITH REDUCED ALDEHYDE EMISSION

(54) Bezeichnung : POLYURETHANE MIT REDUZIERTER ALDEHYDEMISSION

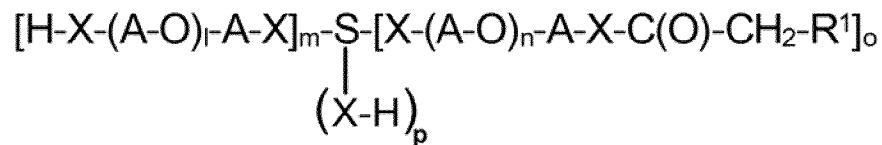
(57) Abstract: The present invention relates to a process for producing polyurethanes having reduced aldehyde emission. According to the invention, a CH-acid compound is added to the reaction mixture to produce the polyurethane, said compound comprising one or more alkylene oxide moieties. The present invention further relates to polyurethanes which have been produced by such a process and to the use of such polyurethanes in the interior of means of transport.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen mit reduzierter Aldehydemission bei dem der Reaktionsmischung zur Herstellung des Polyurethans eine CH-Acid-Verbindung zugegeben wird, die eine oder mehrere Alkylenoxideinheiten aufweist. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung Polyurethane, die nach einem solchen Verfahren hergestellt wurden und den Einsatz solchen Polyurethane im Innenraum von Verkehrsmitteln.

Polyurethane mit reduzierter Aldehydemission

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen bei dem man (a) Polyisocyanat, (b) polymeren Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, (c) Katalysatoren, (d) einer CH-Aciden Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1)



Formel (1)

- 10 wobei H-für Wasserstoff, -X- unabhängig voneinander für Sauerstoff oder eine -NH- Gruppe, -A- unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigtkettigen, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, -O- für Sauerstoff, S für einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen, linearen oder verzweigtkettigen Kohlenwasserstoffrest, der substituiert sein kann, -C(O)- für einen Carbonylrest, -CH₂- für einen Methylenrest, R¹ für NO₂ oder einen elektronenziehenden Rest der allgemeinen Formel -C(O)-R² steht und R² unabhängig voneinander für einen Rest steht, ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, -NH₂, -NH-R³ -NR⁴R⁵, OR⁶ oder R⁷, wobei R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, die substituiert sein können, und l und n unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 0 bis 200 stehen, m für ganze Zahlen von 0 bis 7 steht, o für ganze Zahlen von 1 bis 8 steht und p für ganze Zahlen von 0 bis 7 steht mit der Maßgabe, dass die Summe von m, o und p nicht größer als 8 ist, und gegebenenfalls (e) Treibmittel, (f) Kettenverlängerungs- und oder Vernetzungsmittel und (g) Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe zu einer Reaktionsmischung vermischt und die Reaktionsmischung zum Polyurethan ausreagieren lässt. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung Polyurethane, die nach einem solchen Verfahren hergestellt wurden und den Einsatz solchen Polyurethanes im Innenraum von Verkehrsmitteln.

- 30 Polyurethane zeichnen sich durch vielfältige Einsatzmöglichkeiten aus, beispielsweise in der Möbelindustrie als Sitzpolster oder als Bindemittel für Spanplatten, als Isoliermaterial in der Bauindustrie, als Isoliermaterial, beispielsweise von Rohren, Warmwasserspeichern oder Kühlsschränken und als Verkleidungsteile, beispielsweise im Fahrzeugbau. Insbesondere im Automobilbau werden Polyurethane häufig eingesetzt, beispielsweise in der Automobilaußenverkleidung als Spoiler, Dachelemente, Federelemente sowie in der Automobilinnenverkleidung als Dachverkleidungen, Teppichhinterschäumungen, Türverkleidungen, Lenkräder, Schaltknöpfe und Sitzpolster.

- 35 Dabei ist bekannt, dass Polyurethane zu Emissionen organischer Substanzen neigen, die zu Geruchsbelästigungen oder im Fall von hohen Konzentrationen zu Unwohlsein führen können.
40 Dabei sind insbesondere abgeschlossene Räume, beispielsweise im Innern von Gebäuden

oder Fahrzeugen, beispielsweise Automobilen besonders betroffen. Ein Beispiel für solche Emissionen ist die Emission von Aldehyden. Dabei gibt es bereits unterschiedliche Ansätze zur Verringerung der Aldehydemissionen. So beschreibt Beispielsweise EP 1428847, dass Aldehydemissionen durch Zugabe von polymeren Stoffen mit primären und/oder secundären Aminogruppen vermindert werden können.

So beschreibt Beispielsweise EP 1428847, dass Aldehydemissionen durch nachträgliche Zugabe von polymeren Stoffen mit primären und/oder sekundären Aminogruppen vermindert werden können. Verantwortlich für die Reduktion der Emissionen sind die Aminogruppen im Polymer.

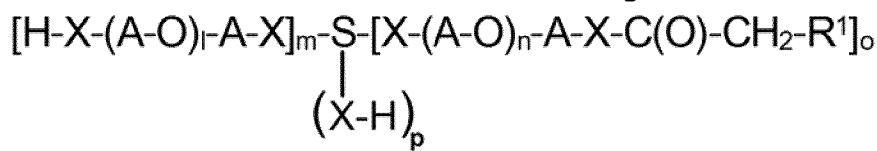
Da diese gegenüber Isocyanat reaktiv sind und größtenteils durch Reaktion mit dem Isocyanat deaktiviert werden, sollte der polymere Wirkstoff auf den bereits hergestellten Schaum gegeben werden. Nachteilig ist hier ein umständliches Verfahren mit einem Zusätzlichen Schritt der Nachbehandlung des Schaumstoffs. Der Einsatz in kompakten Systemen oder geschlossenzelligen Schaumstoffen ist nicht möglich.

Aus US 2006/0141236 ist der Einsatz von Hydrazinverbindungen in Polyurethanen als Aldehydfänger beschrieben. Dabei wird die aktive Substanz direkt in die Polyolkomponente gegeben. Hydrazine und Hydrazinderivate weisen allerdings eine katalytische Aktivität auf und können die Polyurethanreaktion beeinflussen. Weiter wird nur eine geringe Reduktion der Aldehydemissionen von ca. 60 % erhalten.

In US 20130203880 wird der Einsatz von Polyhydrazodicarbonamid als Substanz zur Reduktion von Aldehydemissionen in Polyurethanschaumstoffen beschrieben. Eine deutliche Reduktion von Aldehyden wird allerdings nur bei Zugabe einer großen Menge an Polyhydrazodicarbonamid von 2 bis 5,5 Gew.-% in der Polyolkomponente erreicht. Da Polyhydrazodicarbonamid ebenfalls katalytische Eigenschaften aufweist, wird durch die Zugabe dieser Substanz in dieser Größenordnung das Reaktionsprofil geändert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Polyurethanen, insbesondere Polyurethanschaumstoffe, zu liefern, die eine verringerte Aldehydemission aufweisen. Insbesondere sollten die für die reduzierte Aldehydemission verantwortlichen Substanzen eine lang andauernde Wirksamkeit zeigen und zu keinen zusätzlichen Emissionen des Polyurethans führen. Weiter sollen die emissionarmen Polyurethanschaumstoffe durch ein einfaches Verfahren herstellbar sein, bei dem die Zugabe der für die Reduktion der Aldehydemissionen verantwortlichen Substanzen direkt zu der Reaktionsmischung zur Herstellung des Polyurethans möglich ist. Insbesondere sollen dabei kostengünstige und einfach zu handhabende Stoffe zum Einsatz kommen, die die Herstellung der Polyurethane nicht beeinträchtigen.

Überraschenderweise konnte die erfindungsgemäße Aufgabe gelöst werden durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen bei dem man (a) Polyisocyanat, (b) polymeren Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, (c) Katalysatoren, (d) einer CH-Aciden Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1)



Formel (1)

wobei H-für Wasserstoff, -X- unabhängig voneinander für Sauerstoff oder eine -NH- Gruppe,

- 5 A- unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigtkettigen, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, -O- für Sauerstoff, S für einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen, linearen oder verzweigtkettigen Kohlenwasserstoffrest, der substituiert sein kann, -C(O)- für einen Carbonylrest, -CH₂- für einen Methylenrest, R¹ für NO₂ oder einen elektronenziehenden Rest der allgemeinen Formel -C(O)-R²
- 10 steht und R² unabhängig voneinander für einen Rest steht, ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, -NH₂, -NH-R³ –NR⁴R⁵, OR⁶ oder R⁷, wobei R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, die substituiert sein können, und l und n unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 0 bis 200 stehen, m für ganze Zahlen von 0 bis 7 steht, o für ganze Zahlen von 1 bis 8 steht und p für ganze Zahlen von 0 bis 7 steht mit der Maßgabe, dass die Summe von m, o und p nicht größer als 8 ist, und gegebenenfalls (e) Treibmittel, (f) Kettenverlängerungs- und oder Vernetzungsmittel und (g) Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe zu einer Reaktionsmischung vermischt und die Reaktionsmischung zum Polyurethan ausreagieren lässt.
- 15
- 20 Polyurethan im Sinn der Erfindung umfasst alle bekannten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte. Diese umfassen Additionsprodukte aus Isocyanat und Alkohol sowie modifizierte Polyurethane, die Isocyanurat-, Allophanat-, Harnstoff-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Biuretstrukturen und weitere Isocyanatadditionsprodukte enthalten können. Diese erfindungsgemäßen Polyurethane umfassen insbesondere massive Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, wie Duromere,
- 25 und Schaumstoffe auf Basis von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, wie Weichschaumstoffe, Halbhartschaumstoffe, Hartschaumstoffe oder Integralschaumstoffe sowie Polyurethanbeschichtungen und Bindemittel. Weiter sind unter Polyurethanen im Sinn der Erfindung Polymerblends, enthaltend Polyurethane und weitere Polymere, sowie Schaumstoffe aus diesen Polymerblends zu verstehen. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Polyurethane Polyurethanschaumstoffe oder massive Polyurethane, die, abgesehen von den im Folgenden erläuterten Polyurethanbausteinen (a) bis (g) keine weiteren Polymere enthalten.
- 30

Im Rahmen der Erfindung werden unter Polyurethan-Schaumstoffen Schaumstoffe gemäß DIN 7726 verstanden. Dabei weisen erfindungsgemäße Polyurethan-Weichschaumstoffe eine

- 35 Druckspannung bei 10 % Stauchung bzw. Druckfestigkeit nach DIN 53 421 / DIN EN ISO 604 von 15 kPa und kleiner, vorzugsweise 1 bis 14 kPa und insbesondere 4 bis 14 kPa auf. Erfindungsgemäße Polyurethan-Halbhartschaumstoffe weisen eine Druckspannung bei 10 % Stauchung nach DIN 53 421 / DIN EN ISO 604 von größer 15 bis kleiner 80 kPa auf. Erfindungsgemäße Polyurethan-Halbhartschaumstoffe und Polyurethan-Weichschaumstoffe verfügen nach
- 40 DIN ISO 4590 über eine Offenzelligkeit von vorzugsweise größer 85 %, besonders bevorzugt

größer 90 %. Weitere Details zu erfindungsgemäßen Polyurethan-Weichschaumstoffen und Polyurethan-Halbhartschaumstoffen finden sich im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 5.

- 5 Die erfindungsgemäßen Polyurethan-Hartschaumstoffe weisen eine Druckspannung bei 10 % Stauchung von größer gleich 80 kPa, bevorzugt größer gleich 120 kPa, besonders bevorzugt größer gleich 150 kPa auf. Weiterhin verfügt der Polyurethan-Hartschaumstoff nach DIN ISO 4590 über eine Geschlossenzelligkeit von größer 80%, bevorzugt größer 90 %. Weitere Details zu erfindungsgemäßen Polyurethan-Hartschaumstoffen finden sich im "Kunststoffhandbuch, 10 Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 6.

Unter elastomeren Polyurethan-Schaumstoffen sind im Rahmen dieser Erfindung Polyurethan-Schaumstoffe nach DIN 7726 zu verstehen, die nach kurzzeitiger Verformung um 50 % der Dicke nach DIN 53 577 nach 10 Minuten keine bleibende Verformung über 2 % ihrer Ausgangsdicke aufweisen. Dabei kann es sich um einen Polyurethan-Hartschaumstoff, einen Polyurethan-Halbhartschaumstoff oder einen Polyurethan-Weichschaumstoff handeln.

Bei Polyurethan-Integralschaumstoffen handelt es sich um Polyurethan-Schaumstoffe nach DIN 7726 mit einer Randzone, die bedingt durch den Formgebungsprozess eine höhere Dichte als 20 der Kern aufweisen. Die über den Kern und die Randzone gemittelte Gesamtrohdichte liegt dabei vorzugsweise über 100 g/L. Auch bei Polyurethan-Integralschaumstoffen im Sinn der Erfindung kann es sich um Polyurethan-Hartschaumstoffe, Polyurethan-Halbhartschaumstoffe oder Polyurethan-Weichschaumstoffe handeln. Weitere Details zu erfindungsgemäßen Polyurethan-Integralschaumstoffen finden sich im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser 25 Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 7.

Dabei werden erfindungsgemäße Polyurethane erhalten indem man Polyisocyanate (a) mit polymeren Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen (b), gegebenenfalls Katalysatoren (c) CH-Acide Verbindungen (d) und gegebenenfalls Treibmittel (e), Kettenverlängerer (f) und sonstigen Hilfs- und Zusatzstoffen (g) zu einer Reaktionsmischung vermischt und ausreagieren lässt.

Dabei ist das erfindungsgemäße Polyurethan in einer bevorzugten Ausführungsform ein Polyurethanschaumstoff mit einer mittleren Dichte von 20 bis 850 g/L, vorzugsweise ein Polyurethanhalbhartschaumstoff oder ein Polyurethanweichschaumstoff oder ein Polyurethanhart-schaumstoff, besonders bevorzugt ein elastomerer Polyurethanweichschaumstoff ein Polyurethanhalbhartschaumstoff oder ein elastomerer Polyurethanintegralschaumstoff. Der elastomere Polyurethanintegralschaumstoff weist vorzugsweise eine über den Kern und die Randzone gemittelte Dichte von 150 bis 500 g/L auf. Der Polyurethanweichschaumstoff weist vorzugsweise eine mittlere Dichte von 10 bis 100 g/L auf. Der Polyurethanhalbhartschaumstoff 35 weist vorzugsweise eine mittlere Dichte von 70 bis 150 g/L auf.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Polyurethan ein massives Polyurethan mit einer Dichte von vorzugsweise mehr als 850 g/L, vorzugsweise 900 bis 1400 g/L und besonders bevorzugt 1000 bis 1300 g/L. Dabei wird ein massives Polyurethan ohne Zugabe eines Treibmittels erhalten. Geringe Mengen an Treibmittel, beispielsweise Wasser, das herstellungs-

- 5 bedingt in den Polyolen enthalten ist, gilt dabei nicht als Treibmittel. Vorzugsweise enthält die Reaktionsmischung zur Herstellung des kompakten Polyurethans weniger als 0,2 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,05 Gew.-% Wasser.

- 10 Dabei wird das erfindungsgemäße Polyurethan vorzugsweise im Innenraum von Transportmitteln, wie Schiffen, Flugzeugen, LKW's, PKW's oder Bussen, besonders bevorzugt PKW's oder Bussen und insbesondere PKW's eingesetzt. Dabei wird der Innenraum von PKW's und Bussen im Folgenden als Automobilinnenraumteil bezeichnet. Ein Polyurethanweichschaumstoff kann dabei als Sitzpolster eingesetzt werden, ein Polyurethanhalbhartschaumstoff als Hinterschäumung von Tür-Seitelementen oder Instrumententafeln, ein Polyurethanintegralschaumstoff als Lenkrad, Schaltknopf oder Kopfstütze und ein massives Polyurethan beispielsweise als Kabellummantelung.
- 15

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane verwendeten Polyisocyanatkomponenten (a) umfassen alle zur Herstellung von Polyurethanen bekannten Polyisocyanate. Diese umfassen die aus dem Stand der Technik bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen zwei- oder mehrwertigen Isocyanate sowie beliebige Mischungen daraus. Beispiele sind 2,2'-, 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, die Mischungen aus monomeren Diphenylmethandiisocyanaten und höherkernigen Homologen des Diphenylmethandiisocyanats

- 25 (Polymer-MDI), Isophorondiisocyanat (IPDI) oder dessen Oligomere, 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) oder deren Mischungen, Tetramethylendiisocyanat oder dessen Oligomere, Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder dessen Oligomere, Naphtylendiisocyanat (NDI) oder Mischungen daraus.

- 30 Bevorzugt werden 2,4- und/oder 2,6-Tolylen-diisocyanat (TDI) oder deren Mischungen, monomere Diphenylmethandiisocyanate und/oder höherkernige Homologe des Diphenylmethandiisocyanats (Polymer-MDI) und deren Mischungen verwendet. Weitere mögliche Isocyanate sind beispielsweise im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.2 und 3.3.2 angegeben.

- 35 Die Polyisocyanatkomponente (a) kann in Form von Polyisocyanatprepolymeren eingesetzt werden. Diese Polyisocyanatprepolymere sind erhältlich, indem vorstehend beschriebene Polyisocyanate (Bestandteil (a-1)) im Überschuss, beispielsweise bei Temperaturen von 30 bis 100 °C, bevorzugt bei etwa 80 °C, mit Polymeren Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen (b) (Bestandteil (a-2)) und/oder Kettenverlängerern (c) (Bestandteil (a-3)) zum Isocyanatprepolymer umgesetzt werden.
- 40

Polymere Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen (a-2) und Kettenverlängerungsmittel (a3) sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben im "Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane", Carl Hanser-Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.1. So können beispielsweise als Polymere Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen (a-2)

- 5 auch die nachfolgend unter (b) beschriebenen Polymere Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen eingesetzt werden.

Als polymere Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen (b) werden, solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis

- 10 15000 g/mol eingesetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyetherpolyole, Polyesterpolyole oder Mischungen daraus.

Polyetherole werden beispielsweise hergestellt aus Epoxiden, wie Propylenoxid und/oder Ethylenoxid, oder aus Tetrahydrofuran mit wasserstoffaktiven Starterverbindungen, wie aliphatischen

- 15 Alkoholen, Phenolen, Aminen, Carbonsäuren, Wasser oder Verbindungen auf Naturstoffbasis, wie Saccharose, Sorbit oder Mannit, unter Verwendung eines Katalysators. Zu nennen sind hier basische Katalysatoren oder Doppelmetallcyanidkatalysatoren, wie beispielweise in PCT/EP2005/010124, EP 90444 oder WO 05/090440 beschrieben.

- 20 Polyesterole werden z.B. hergestellt aus aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen, Polythioetherpolyolen, Polyesteramiden, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetalen und/oder hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonaten, vorzugsweise in Gegenwart eines Veresterungskatalysators. Weitere mögliche Polyole sind beispielsweise im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.1 angegeben.

Neben den beschriebenen Polyetherolen und Polyesterolen können auch füllstoffhaltige Polyetherole oder Polyesterole, auch als Polymerpolyetherole oder Polymerpolyesterole bezeichnet, eingesetzt werden. Solche Verbindungen enthalten vorzugsweise dispergierte Partikel aus

- 30 thermoplastischen Kunststoffen, beispielsweise aufgebaut aus olefinischen Monomeren, wie Acrylnitril, Styrol, (Meth)Acrylaten, (Meth)Acrylsäure und/oder Acrylamid. Solche Füllstoffhaltigen Polyole sind bekannt und kommerziell erhältlich. Ihre Herstellung ist beispielweise beschrieben in DE 111 394, US 3 304 273, US 3 383 351, US 3 523 093, DE 1 152 536, DE 1 152 537 WO 2008/055952 und WO2009/128279.

- 35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Komponente (b) Polyetherole und weiter bevorzugt keine Polyesterole.

- 40 Katalysatoren c) beschleunigen die Reaktion der Polyole (b) und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmittel (f) sowie chemischem Treibmittel (e) mit den organischen, gegebenenfalls modifizierten Polyisocyanaten (a) stark. Dabei enthalten die Katalysatoren (c) einbaubare Aminkatalysatoren. Diese weisen mindestens eine, vorzugsweise 1 bis 8 und beson-

ders bevorzugt 1 bis 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen, wie primäre Amingruppen, sekundäre Amingruppen, Hydroxylgruppen, Amide oder Harnstoffgruppen, vorzugsweise primäre Amingruppen, sekundäre Amingruppen, Hydroxylgruppen, auf. Einbaubare Aminkatalysatoren werden meist zur Herstellung emissionsarmer Polyurethane eingesetzt, die insbesondere

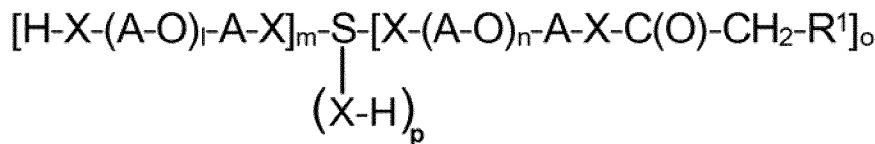
- 5 im Automobilinnenbereich eingesetzt werden. Solche Katalysatoren sind bekannt und beispielsweise in EP1888664 beschrieben. Diese umfassen Verbindungen, die neben der bzw. den gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen vorzugsweise eine oder mehrere tertiäre Aminogruppen aufweisen. Vorzugsweise trägt mindestens eine der tertiären Aminogruppen der einbaubaren Katalysatoren mindestens zwei aliphatische Kohlenwasserstoffreste, vorzugsweise
10 mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest, besonders bevorzugt mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest. Besonders bevorzugt tragen die tertiären Aminogruppen zwei Reste, unabhängig voneinander ausgewählt aus Methyl- und Ethylrest sowie einen weiteren organischen Rest. Beispiele für einsetzbare einbaubare Katalysatoren sind beispielsweise Bisdimethylaminopropylharnstoff, Bis(N,N-Dimethylaminoethoxyethyl)carbamat, Dimethylaminopropylharnstoff, N,N,N-Trimethyl-
15 N-hydroxyethylbis(aminopropylether), N,N,N-Trimethyl-N-hydroxyethylbis(aminoethylether), Diethylethanolamin, Bis(N,N-dimethyl-3-aminopropyl)amin, Dimethylaminopropylamin, 3-Dimethylaminopropyl-N,N-dimethylpropan-1,3-diamin, Dimethyl-2-(2-aminoethoxyethanol) und (1,3-Bis(dimethylamino)-propan-2-ol), N,N-Bis-(3-dimethylamino-propyl)-N-isopropanolamin, Bis-(dimethylaminopropyl)-2-hydroxyethyl-amin, N,N,N-Trimethyl-N-(3 aminopropyl)-
20 bis(aminoethylether), 3-Dimethylaminoisopropyl-diisopropanolamin oder Mischungen davon.

Neben den einbaubaren Aminkatalysatoren können weiter übliche Katalysatoren zur Herstellung der Polyurethane eingesetzt werden. Genannt seien beispielsweise Amidine, wie 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, Dimethyl-

- 25 benzylamin, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexandiamin, Pentamethyl-diethylentriamin, Tetramethyl-diaminoethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, Dimethyl-piperazin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan und vorzugsweise 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan und Alkanolaminverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin,
30 N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und Dimethylethanolamin. Ebenso kommen in Betracht organische Metallverbindungen, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutyl-zinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat, sowie Bismutcarboxylate, wie Bismut(III)-neodecanoat, Bismut-2-ethylhexanoat und Bismut-octanoat oder Mischungen davon. Die organischen Metallverbindungen können allein oder vorzugsweise in Kombination mit stark basischen Aminen eingesetzt werden. Handelt es sich bei der Komponente (b) um einen Ester, werden vorzugsweise ausschließlich Aminkatalysatoren eingesetzt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden ausschließlich einbaubare Katalysatoren als Katalysatoren (c) eingesetzt.
40

Werden Katalysatoren (c) eingesetzt, können diese beispielsweise in einer Konzentration von 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-% als Katalysator bzw. Katalysatorkombination, bezogen auf das Gewicht der Komponente (b) eingesetzt werden.

- 5 Als Komponente (d) werden eine oder mehrere CH-Aciden Verbindung der allgemeinen Formel (1):



Formel (1)

- 10 eingesetzt. Die Acidität der CH_2 -Gruppe wird dabei durch zwei elektronenziehenden Reste R^1 und die Carbonylgruppe $-\text{C(O)}$ - erzeugt. In der allgemeinen Formel (1) steht H-für Wasserstoff, -X- unabhängig voneinander für Sauerstoff oder eine $-\text{NH}$ - Gruppe, bevorzugt Sauerstoff, -A- unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigtkettigen, aliphatischen oder aromatischen, vorzugsweise aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, -O- für Sauerstoff, S für einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen, linearen oder verzweigtkettigen Kohlenwasserstoffrest, der substituiert sein kann, $-\text{C(O)}$ - für einen Carbonylrest, $-\text{CH}_2-$ für einen Methylenrest, R^1 für NO_2 oder einen elektronenziehenden Rest der allgemeinen Formel $-\text{C(O)-R}^2$, wobei R^2 unabhängig voneinander für einen Rest steht, ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH-R}^3$ $-\text{NR}^4\text{R}^5$, OR^6 oder R^7 , wobei R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, die substituiert sein können, und l und n unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 0 bis 200, m für ganze Zahlen von 0 bis 7, vorzugsweise 0 bis 3 und insbesondere 0, 1 oder 2, o für ganze Zahlen von 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 8 und insbesondere 3 bis 8 und p für ganze Zahlen von 0 bis 7, vorzugsweise 0 bis 6 und insbesondere 0 bis 4 steht mit der Maßgabe, dass die Summe von m, o und p nicht größer als 8 besonders bevorzugt 2 bis 8 und insbesondere 3 oder 8 ist. Vorzugsweise stehen l und n unabhängig voneinander für ganze Zahlen von höchstens 50, besonders bevorzugt höchstens 10 und insbesondere höchstens 5, vorzugsweise mindestens 1, besonders bevorzugt mindestens 2. Dabei ist die Summe von l und n vorzugsweise maximal 50, besonders bevorzugt maximal 20 und insbesondere maximal 15 und vorzugsweise mindestens 1 und besonders bevorzugt mindestens 2. Eine Verbindung gemäß Formel (1) ist eine CH-Acide Verbindung, wenn die Reste die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen. Dabei beträgt der pKa -Wert der erfindungsgemäßigen Verbindung (d) bei 25°C in Wasser vorzugsweise 0,5 bis 16, vorzugsweise 8 bis 14,0 und insbesondere 8 bis 13,5.
- 35 Dabei bedeutet „unabhängig voneinander“, dass jeder einzelne der allgemeinen Reste in der Struktur der allgemeinen Formel (1) aus der genannten Gruppe frei gewählt werden kann. So kann beispielsweise jeder Rest A in an jedweder Stelle im Molekül nach unabhängig ausgewählt sein, so dass beispielsweise jeder Rest A verschieden ist. Das bedeutet, dass beispielsweise auch Reste A in der Struktureinheit $-(\text{AO})_n$ in allen n Einheiten unterschiedlich sein kön-

nen und sich beispielsweise auch die m Reste $[H-X-(A-O)_l-A-X]_m$ - oder die o Reste $-[X-(AO)_n-A-X-C(O)-CH_2-R^1]$ für m und o größer 1 nicht gleichen müssen.

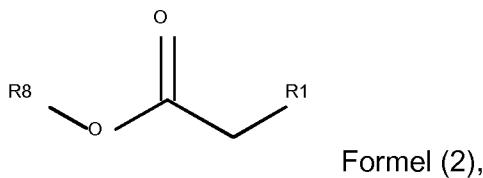
Vorzugsweise steht -A-O- unabhängig voneinander für Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-

- 5 Butylenoxid oder 2,3-Butylenoxid. Besonders bevorzugt steht -A-O- unabhängig voneinander für ringgeöffnetes Ethylenoxid oder ringgeöffnetes 1,2-Propylenoxid.

Der Rest S kann beispielsweise für einen Kohlenwasserstoffrest, enthaltend 3 bis 12 Kohlenstoffe, stehen.

10

Die CH-Acide Verbindung (d) ist vorzugsweise erhältlich durch Veresterung eines Polyetherols oder die Amidierung eines Polyetheramins mit einer Verbindung der Formel (2) :



15

wobei R1 die in oben die gleiche Bedeutung wie oben hat und R⁸ für einen Alkylrest, vorzugsweise einen Methyl-, einen Ethyl- oder einen Propylrest steht.

- 20 Vorzugsweise sind die Reste R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt und aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, die substituiert sein können. Als Substituenten sind dabei vorzugsweise eine oder mehrere gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen enthalten, die vorzugsweise gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome enthalten. Solche gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen können beispielsweise -OH, -NH- oder -NH₂ Gruppen sein, besonders bevorzugt sind eine oder mehrere OH-Gruppen, insbesondere eine OH-Gruppe. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält eine Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) genau eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe und insbesondere eine -OH Gruppe. Falls R² für -NH₂ oder -NHR³ steht gilt die NH₂ bzw. die -NHR³-Gruppe nicht als isocyanatreaktive Gruppe, sofern nicht der Rest R³ für einen Rest steht, der eine -OH, -NH- oder -NH₂-Gruppe trägt.
- 25
- 30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist R² -NH₂, -NH-CH₃, -OCH₃, -Alkyl, wie Methyl, Ethyl oder Propyl, -N(CH₃)₂, -NH-(C₂H₄)-OH oder -CH₂-C(O)-O-CH₃, mehr bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl -OCH₃, oder -CH₂-C(O)-O-CH₃ und noch mehr bevorzugt -CH₃.

35

Dabei ist das Polyetherol oder Polyamin, das mit der Verbindung gemäß der Formel (2) zu einer CH-Aciden Verbindung (d) umgesetzt wird vorzugsweise eine Verbindung $[H-X-(A-O)_l-A-X]_m-S[X-H]_p-[X-(A-O)_n-A-X-H]_o$, wobei H, X, A, O, S, l, m, n, o und p die oben angegebenen Bedeutungen haben. Die Verbindung $[H-X-(A-O)_l-A-X]_m-S[X-H]_p-[X-(A-O)_n-A-X-H]_o$ wird üblicherweise

durch Alkoxylierung üblicher Startermoleküle, wie sie auch zur Herstellung von Polyethern eingesetzt werden, erhalten. Solche Startermoleküle sind beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Zuckerdervative, wie Saccharose, Hexitderivate, wie Sorbitol, Methylamin, Ethylamin, Isopropylamin,

- 5 Butylamin, Benzylamin, Anilin, Toluidin, Toluoldiamin, Naphtylamin, Ethylendiamin, Diethylenetriamin, 4,4'-Methylendianilin, 1,3,-Propandiamin, 1,6-Hexandiamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin sowie andere zwei oder mehrwertige Alkohole oder ein oder mehrwertige Amine oder Mischungen daraus. Vorzugsweise sind die Startermoleküle Glycerin, Trimethylolpropfen, Sorbitol und/oder Saccharose. Soll -X- für -NH- stehen, wird als Startermolekül ein Amin
10 eingesetzt oder das Alkoxylierungsprodukt wird noch Aminiert. Solche Aminierungsreaktionen sind bekannt und werden beispielsweise bei der Herstellung von Polyetheraminen, die beispielsweise in der Polyurethanchemie eingesetzt werden können, üblicherweise durchgeführt.

Die Komponente (d) wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise in Mengen von

- 15 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) bis (f) eingesetzt. Dabei handelt es sich bei der Komponente (d) üblicherweise um eine Mischung an Verbindungen gemäß Formel (1), wobei insbesondere I, m, n, o und p sowie die Gruppen A und S in den angegebenen Grenzen variieren können.

- 20 Wenn das erfindungsgemäße Polyurethan als Polyurethan-Schaumstoff vorliegen soll, enthalten erfindungsgemäße Reaktionsmischungen noch Treibmittel (e). Dabei können alle zur Herstellung von Polyurethanen bekannten Treibmittel eingesetzt werden. Diese können chemische und/oder physikalische Treibmittel enthalten. Solche Treibmittel werden beispielsweise im
25 "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.4.5 beschrieben. Unter chemischen Treibmitteln werden dabei Verbindungen verstanden, die durch Reaktion mit Isocyanat gasförmige Produkte bilden. Beispiele für solche Treibmittel sind Wasser oder Carbonsäuren. Unter physikalischen Treibmitteln werden dabei Verbindungen verstanden, die in den Einsatzstoffen der Polyurethan-Herstellung gelöst oder emulgiert sind und unter
30 den Bedingungen der Polyurethanbildung verdampfen. Dabei handelt es sich beispielsweise um Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe und andere Verbindungen, wie zum Beispiel perfluorierte Alkane, wie Perfluorhexan, Fluorchlorkohlenwasserstoffe, und Ether, Ester, Ketone, Acetale und/oder flüssiges Kohlendioxid. Dabei kann das Treibmittel in jeder beliebigen Menge eingesetzt werden. Vorzugsweise wird das Treibmittel in einer Menge eingesetzt, dass
35 der resultierende Polyurethanschaumstoff eine Dichte von 10 bis 850 g/L, besonders bevorzugt 20 bis 800 g/L und insbesondere 25 bis 500 g/L aufweist. Besonders bevorzugt werden Treibmittel, enthaltend Wasser eingesetzt.

- 40 Als Kettenverlängerer und Vernetzungsmittel (f) können Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen eingesetzt werden, die ein Molekulargewicht von weniger als 400 g/mol aufweisen, wobei Moleküle mit zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen als Kettenverlängerer und Moleküle mit mehr als zwei gegenüber Isocyanat

reaktiven Wasserstoffen als Vernetzer bezeichnet werden. Dabei kann jedoch auch auf das Kettenverlängerungs- oder Vernetzungsmittel verzichtet werden. Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften, z.B. der Härte, kann sich allerdings der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen.

Werden Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel (f) eingesetzt, können die bei der Herstellung von Polyurethanen bekannten Kettenverlängerer und/oder Vernetzer eingesetzt werden. Dies sind vorzugsweise niedermolekulare Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten

10 reaktiven funktionellen Gruppen, beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, Glycol und Diamine. Weitere mögliche niedermolekulare Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel sind beispielsweise im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.2 und 3.3.2 angegeben.

15 Weiter können Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (g) eingesetzt werden. Dabei können alle zur Herstellung von Polyurethanen bekannten Hilfs- und Zusatzstoffe verwendet werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Trennmittel, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und bakteriostatisch wirkende Substanzen. Solche Substanzen sind bekannt und beispielsweise in "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.4.4 und 3.4.6 bis 3.4.11 beschrieben.

Im Allgemeinen werden bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Polyurethans die Polyisocyanate (a), die Polyole (b), der CH-Aciden Verbindung (d), und, falls eingesetzt die Treibmittel

25 (e) und Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel (f) in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, dass das Äquivalenz-Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate (a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Komponenten (b), (c), (d) und gegebenenfalls (e) und (f) 0,75 bis 1,5:1, vorzugsweise 0,80 bis 1,25:1 beträgt. Falls die zelligen Kunststoffe zumindest teilweise Isocyanuratgruppen enthalten, wird üblicherweise ein Verhältnis von NCO-

30 Gruppen der Polyisocyanate (a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Komponente (b), (c), (d) und gegebenenfalls (e) und (f) von 1,5 bis 20:1, vorzugsweise 1,5 bis 8:1 verwendet. Ein Verhältnis von 1:1 entspricht dabei einem Isocyanatindex von 100.

35 Die speziellen Ausgangssubstanzen (a) bis (g) für die Herstellung von erfindungsgemäßen Polyurethanen unterscheiden sich jeweils quantitativ und qualitativ nur geringfügig wenn als erfindungsgemäßes Polyurethan ein thermoplastisches Polyurethan, ein Weichschaumstoff, ein Halbhartschaumstoff, ein Hartschaumstoff oder ein Integralschaumstoff hergestellt werden soll. So werden beispielsweise für die Herstellung von massiven Polyurethanen keine Treibmittel eingesetzt sowie für thermoplastisches Polyurethan überwiegend streng difunktionelle Aus-
40 gangssubstanzen eingesetzt. Weiter lässt sich beispielsweise über die Funktionalität und die Kettenlänge der höhernmolekularen Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffato-

men die Elastizität und Härte des erfindungsgemäßen Polyurethans variieren. Solche Modifikationen sind dem Fachmann bekannt.

Die Edukte für die Herstellung eines massiven Polyurethans werden beispielsweise in EP

- 5 0989146 oder EP 1460094, die Edukte für die Herstellung eines Weichschaums in
PCT/EP2005/010124 und EP 1529792, die Edukte für die Herstellung eines Halbhartschaums
im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel
5.4, die Edukte für die Herstellung eines Hartschaumstoffs in PCT/EP2005/010955 und die
Edukte für Herstellung eines Integralschaumstoffs in EP 364854, US 5506275 oder EP 897402
10 beschrieben. Zu den in diesen Dokumenten beschriebenen Edukten wird dann jeweils noch die
CH-Acide Verbindung (d) zugegeben.

Neben dem erfindungsgemäßen Verfahren ist auch ein Polyurethan, erhältlich nach einem er-
findungsgemäßen Verfahren Gegenstand der Erfindung. Die erfindungsgemäßen Polyurethane

- 15 werden vorzugsweise in geschlossenen Räumen eingesetzt, beispielsweise als thermische Iso-
liermaterialien in Wohngebäuden, wie Isolierungen für Rohre und Kühlschränke, im Möbelbau,
beispielsweise als Dekorelemente oder als Sitzpolster sowie im Automobilinnenraum, bei-
spielsweise als Lenkräder, Armaturenbretter, Türverkleidungen, Teppichhinterschäumungen,
akustische Schaumstoffe, wie Dachhimmel, sowie Kopfstützen oder Schaltknäufe. Dabei wer-
20 den insbesondere CH-Acide Verbindung bevorzugt, die gegenüber Isocyanaten eine oder mehr-
rere reaktive Gruppen aufweisen. Diese ermöglichen es, dass die CH-Acide Verbindung (d) an
das Polyurethangerüst angebunden wird was zum einen zu einer längeren Wirksamkeit, spezi-
ell unter anspruchsvollen Bedingungen, wie hohen Temperaturen oder Einstrahlung von Son-
nenlicht, zu längerer Aldehydreaktion führen als ohne die gegenüber Isocyanat reaktiven
25 Gruppen. Dazu kommt, dass CH-Acide Verbindungen (d) mit einbaubaren Gruppen oder einem
Molekulargewicht von größer als 300, bevorzugt größer als 350, noch mehr bevorzugt größer
als 450 g/mol und insbesondere größer 700 g/mol zu Polyurethanen führt, die neben einer ge-
ringen Emission von Aldehyden allgemein geringere Emissionen flüchtiger organischer Verbin-
dungen zeigen. Ebenfalls erhöht der Gehalt von Alkylenoxideinheiten die Verträglichkeit der
30 Verbindung (d), was zu einer längeren Wirksamkeit aber auch zu einer besseren Dispergierbar-
keit im Polyurethan und damit verbesserten Wirksamkeit führt.

Die Erfindung soll im Folgenden anhand von Beispielen verdeutlicht werden.

35 Ausgangsmaterialien:

Polyol A: Polyetherol mit einer OH-Zahl 28 mg KOH/g und einer Funktionalität von 2.7 auf
Basis von Ethylenoxyd und Propylenoxid, einem Propylenoxidgehalt von 84 Gew.-%
und einem Ethylenoxidgehalt von 14 Gew.-%

- 40 Polyol B: Polyetherol mit einer OH-Zahl 250 mg KOH/g und einer Funktionalität von 2.0 auf
Basis von Polyol A (35%), Propylenoxid (45%) und Dimethylaminopropylamin (20%)

Polyol C: Polyetherol mit einer OH-Zahl 250 mg KOH/g und einer Funktionalität von 3.0 auf Basis von Trimethylolpropan und Ethylenoxyd, einem Ethylenoxidgehalt von 80 Gew.-%

5 Polyol D: Polyetherol mit einer OH-Zahl 490 mg KOH/g und einer Funktionalität von 4.3 auf Basis von Saccharose, Glycerin und Propylenoxid, einem Sacharosegehalt von 20 Gew.-%, einem Glyceringehalt von 13% und einem Propylenoxidgehalt von 67 Gew.-%

TEOA: Triethanolamine

Isopur® SU-12021: Schwarzpaste der Firma ISL-Chemie

10 Jeffcat® ZF10: Katalysator der Firma Huntsman

Jeffcat® DPA: Katalysator der Firma Huntsman

Additive

A1: Veresterungsprodukt von einem Mol Polyol C (Mw ca. 670) mit 2.5 mol Methylacetoacetat

15 A2: Veresterungsprodukt von einem Mol Polyol C (Mw ca. 670) mit 3.0 mol Methylacetatoacetat

A3: Veresterungsprodukt von einem Mol Polyol D (Mw ca. 500) mit 3.0 mol Methylacetatoacetat

20 A4: Veresterungsprodukt von einem Mol Polyol D (Mw ca. 500) mit 4.0 mol Methylacetatoacetat

Die Additive A1 bis A 4 wurden dabei folgendermaßen hergestellt:

A3:

25 664,7 g Polyol D, 463,1 g Methyacetoacetat (CAS 105-45-3) und 40 ppm Titanetetrabutanolat wurden in einem 2l - Rundkolben mit Thermometer, Stickstoffeinleitung, Blattrührer und Destillationsbrücke gefüllt. Die Mischung wurde unter Rühren innerhalb von 30 Minuten auf 130°C erhitzt. Innerhalb von 2 h wurde die Temperatur auf 170°C erhöht und dann für 3 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Dabei wurde das entstehende Methanol durch Destillation entfernt. Es entstand ein farbloses, flüssiges Produkt (A3).

30 Zur Herstellung der weiteren Additive wurden das Polyol sowie den Mengen Methyacetoacetat entsprechend angepasst.

35 Isocyanat A: Mischung von 85 Teile Carbodiimid-modifiziertes 4,4'-MDI und 15 Teil polymeres Diphenylmethandiisocyanat PMDI mit einem NCO-Gehalt von 27.1

Die Mischung A wurde durch Vermischen von folgenden Komponenten hergestellt:

93.6 Gew.-Teile Polyol A

3.0 Gew.-Teile Polyol B

40 1.5 Gew.-Teile TEOA

0.5 Gew.-Teile Isopur SA-21050

2.3 Gew.-Teile Wasser

- 0.4 Gew.-Teile Jeffcat DPA
- 0.2 Gew.-Teile Jeffcat ZF10
- 0.5 Gew.-Teile Verbindungen A1 bis A4 gemäß Tabelle 1

5 Die Mischung A und die Isocyanat-Komponente A sowie die Additive gemäß Tabelle 1 wurden bei einem Isocyanatindex von 100 miteinander vermischt und in eine geschlossene Form gegeben, so dass Formteile mit einer mittleren Dichte von 160 g/L erhalten wurden.

Zur Bestimmung von Formaldehyd wurde analog ASTM D-5116-06 vorgegangen. Die

10 Kammergröße betrug 4,7 Litern. Als Polyurethanproben wurden Stücke mit einer Größe von 110 mm x 100 mm x 25 mm eingesetzt. Wurden Formschaumstoffe geprüft wurden Teile aus dem Innern des Schaumstoffs eingesetzt. Die Temperatur in der Meßkammer betrug während der Messung 65 °C, die relative Luftfeuchtigkeit 50 %. Die Luftaustauschrate betrug 3,0 Liter pro Stunde. Der Abluftstrom mit flüchtigen Aldehyden aus dem Polyurethan wurden über 120
15 Minuten durch eine Kartusche mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin beschichtetes Silika geleitet. Die DNPH-Kartusche wurde anschließend mit einem Gemisch von Acetonitril und Wasser eluiert. Die Konzentration von Formaldehyd im Eluat wurde mittels HPLC bestimmt. Nach diesem Aufbau liegt die Nachweisgrenze für Formaldehydemissionen bei ≤ 11 µg/m³.

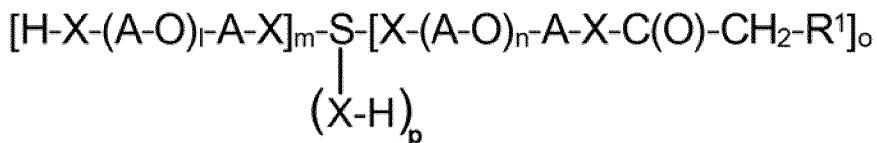
20 Tabelle 1: In der Kammer bestimmte Formaldehydwerte von Halbhart-Schäume ohne Zugabe von Additiven (Referenz) sowie bei Zugabe der jeweiligen Additiven A1 bis A4 in den angegebenen Konzentrationen, jeweils angegeben in Gewichtsteilen bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung A.

25 Tabelle 1

	Konz. in A	Formaldehyd (µg/m ³)
Referenz	-	936
A1	0.50%	337
A2	0.50%	330
A3	0.50%	129
A4	0.50%	124

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen bei dem man
- (a) Polyisocyanat,
- 5 (b) polymeren Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe der Polyetherpolyole, Polyesterpolyole oder Mischungen daraus mit einer Funktionalität von 2 bis 8 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 15000 g/mol
- (c) Katalysatoren,
- 10 (d) einer CH-Aciden Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1):



Formel (1)

wobei

H-für Wasserstoff,

-X- unabhängig voneinander für Sauerstoff oder eine -NH- Gruppe, vorzugsweise -O-,
-A- unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigtkettigen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen,

-O- für Sauerstoff,

20 S für einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen, linearen oder verzweigt-kettigen Kohlenwasserstoffrest, der substituiert sein kann,

-C(O)- für einen Carbonylrest,

-CH₂- für einen Methylenrest,25 R¹ unabhängig voneinander für NO₂ oder einen elektronenziehenden Rest der allgemeinen Formel -C(O)-R² steht und R² unabhängig voneinander für einen Rest steht, ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, -NH₂, -NH-R³ -NR⁴R⁵, OR⁶ oder R⁷, wobei R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, die substituiert sein können, und

30 l und n unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 0 bis 200 stehen,

m für ganze Zahlen von 0 bis 7 steht und

o für ganze Zahlen von 1 bis 8 steht

p für ganze Zahlen von 0 bis 7 steht

mit der Maßgabe, dass die Summe von m, o und p nicht größer als 8 ist,

35 und gegebenenfalls

(e) Treibmittel,

(f) Kettenverlängerungs- und oder Vernetzungsmittel und

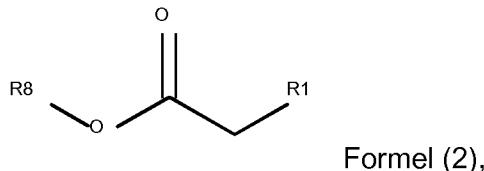
(g) Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe

40 zu einer Reaktionsmischung vermischt und die Reaktionsmischung zum Polyurethan ausreagieren lässt.

16

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass -A-O- jeweils unabhängig voneinander für ringgeöffnetes Ethylenoxid oder ringgeöffnetes 1,2-Propylenoxid steht.

5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die CH-Acide Verbindung (d) erhältlich ist durch Veresterung eines Polyetherols oder die Amidierung eines Polyetheramins mit einer Verbindung der Formel (2) :



10 wobei R1 die in Anspruch 1 definierte Bedeutung hat und R8 für einen Methyl, einen Ethyl- oder einen Propylrest steht.

15 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyetherol oder Polyetheramin ein Polyetherol oder Polyetheramin der allgemeinen Formel $[H-X-(A-O)-A-X]_m-S[X-H]_p-[X-(AO)_n-A-X-H]_o$ ist, wobei H, X, A, O, S, I, m, n, o und p die oben angegebenen Bedeutungen haben.

20 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyetherol oder Polyetheramin der allgemeinen Formel $[H-X-(A-O)-A-X]_m-S[X-H]_p-[X-(AO)_n-A-X-H]_o$ erhältlich ist durch Alkoxylierung von Glycerin, Trimethylolpropan, Sorbitol und/oder Saccharose und gegebenenfalls anschließender Aminierung erhältlich ist.

25 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, die substituiert sein können.

30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R^4 , R^5 , R^6 , und R^7 jeweils unabhängig voneinander für Reste stehen, die als Substituent eine oder mehrere, gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen enthalten.

35 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R^1 für eine Acetylgruppe steht.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (d), bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) bis (f) zu 0.01 bis 5 Gew.-% enthalten ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die polymeren Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen (b) Polyetherole enthalten.
- 5 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoren (c) einbaubare Aminkatalysatoren enthalten.
- 10 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als einbaubare Katalysatoren Verbindungen eingesetzt werden, die neben der bzw. den gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen eine oder mehrere tertiäre, aliphatische Aminogruppen aufweisen.
- 15 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine tertiäre Aminogruppe zwei Reste, unabhängig voneinander ausgewählt aus Methyl- und Ethylrest, sowie einen weiteren organischen Rest trägt.
14. Polyurethan, erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
15. Verwendung eines Polyurethans nach Anspruch 14 im Innern von Fahrzeugen.

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/058629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	INV. C08G18/48	C08G18/76	C08G18/79	C08J9/12
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

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.
A	WO 2015/071063 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG [DE]; EMMRICH-SMOLCZYK EVA [DE]; FIEDEL OLGA [DE]) 21 May 2015 (2015-05-21) page 3, lines 32-35; claim 1 page 2, lines 5-6 -----	1-15
A	WO 2013/116092 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE LLC [US]; EMANUEL GEORGE [US]; KOSHUTE MARK A [U] 8 August 2013 (2013-08-08) page 4, lines 17-30; claim 1 -----	1-15
A	US 2009/227758 A1 (MIYAZAKI YOSHIAKI [JP]) 10 September 2009 (2009-09-10) paragraph [0001]; claim 1 -----	1-15

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 16 June 2016	Date of mailing of the international search report 27/06/2016
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 Scheuer, Sylvie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2016/058629

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2015071063	A1 21-05-2015	CA 2927891 A1		21-05-2015
		DE 102013223444 A1		21-05-2015
		WO 2015071063 A1		21-05-2015
-----	-----	-----	-----	-----
WO 2013116092	A1 08-08-2013	CN 104321360 A		28-01-2015
		EP 2809701 A1		10-12-2014
		US 2013203880 A1		08-08-2013
		WO 2013116092 A1		08-08-2013
-----	-----	-----	-----	-----
US 2009227758	A1 10-09-2009	US 2009227758 A1		10-09-2009
		WO 2009114329 A2		17-09-2009
-----	-----	-----	-----	-----

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/058629

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES			
INV.	C08G18/48	C08G18/76	C08G18/79
ADD.			
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC			
B. RECHERCHIERTE GEBIETE			
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C08J			
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen			
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) 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.	
A	WO 2015/071063 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG [DE]; EMMRICH-SMOLCZYK EVA [DE]; FIEDEL OLGA [DE]) 21. Mai 2015 (2015-05-21) Seite 3, Zeilen 32-35; Anspruch 1 Seite 2, Zeilen 5-6 -----	1-15	
A	WO 2013/116092 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE LLC [US]; EMANUEL GEORGE [US]; KOSHUTE MARK A [U] 8. August 2013 (2013-08-08) Seite 4, Zeilen 17-30; Anspruch 1 -----	1-15	
A	US 2009/227758 A1 (MIYAZAKI YOSHIAKI [JP]) 10. September 2009 (2009-09-10) Absatz [0001]; Anspruch 1 -----	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 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. Juni 2016		27/06/2016	
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 Scheuer, Sylvie	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/058629

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2015071063 A1	21-05-2015	CA 2927891 A1 DE 102013223444 A1 WO 2015071063 A1	21-05-2015 21-05-2015 21-05-2015

WO 2013116092 A1	08-08-2013	CN 104321360 A EP 2809701 A1 US 2013203880 A1 WO 2013116092 A1	28-01-2015 10-12-2014 08-08-2013 08-08-2013

US 2009227758 A1	10-09-2009	US 2009227758 A1 WO 2009114329 A2	10-09-2009 17-09-2009
