

(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
15. Juni 2017 (15.06.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/097729 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/48 (2006.01) *C08G 18/16* (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) *C08G 18/18* (2006.01)
C08G 64/18 (2006.01) *C08G 18/24* (2006.01)
C08G 64/34 (2006.01) *C08G 18/40* (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01) *C08G 18/44* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/079817

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Dezember 2016 (06.12.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15198734.4 9. Dezember 2015 (09.12.2015) EP
16198306.9 11. November 2016 (11.11.2016) EP

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

(72) Erfinder: **KLESCZEWSKI, Bert**; Vor Selkoren 16,
51069 Köln (DE). **HOFMANN, Jörg**; Paul-Schütz-Straße

35, 47800 Krefeld (DE). **MALSCH, Karsten**;
Krankenhausstr. 19, 42477 Radevormwald (DE).
WELSCH, Nicole; Hofrichterstr. 10, 51067 Köln (DE).
LORENZ, Klaus; Hans-Böckler-Straße 9A, 41539
Dormagen (DE). **NEFZGER, Hartmut**; Zu den Fußfällen
24, 50259 Pulheim (DE). **LAEMMERHOLD, Kai**;
Engelbertstr. 42, 52078 Aachen (DE).

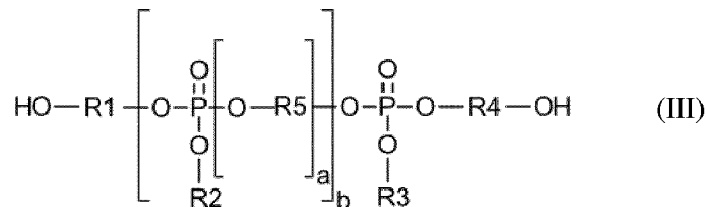
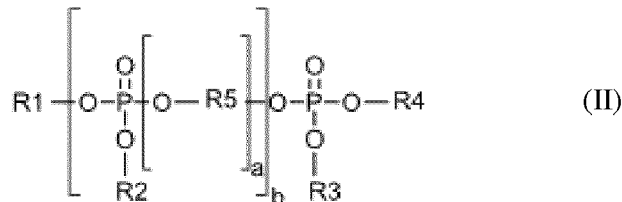
(74) Anwalt: **LEVPAT**; Covestro AG, Gebäude 4825, 51365
Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, 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, KW, 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.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYURETHANE FOAMS BASED ON POLYETHERCARBONATE POLYOLS

(54) Bezeichnung : POLYURETHANSCHAUMSTOFFE BASIEREND AUF POLYETHERCARBONATPOLYOLEN



(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing polyurethane foams by reacting an isocyanate component with an isocyanate-reactive component comprising at least one polyethercarbonate polyol, the reaction taking place in the presence of a component K selected from one or more compounds from the group consisting of K1 esters of mono- or polybasic carboxylic acids whose (first) dissociation has a pKa of 0.5 to 4.0, K2 mono-, di- and polysulfonates of mono- and polyfunctional alcohols, and K3 one or more compounds from the group consisting of K 3.1 esters of phosphoric acid, phosphonic acid, phosphorous acid, phosphinic acid, phosphonous acid and phosphinous acid, these esters each containing no P-OH group, K3.2 oligomeric alkyl phosphates of the general formula (II), where a is an integer from 1 to 10, b is an integer from 1 to 10, R1, R2, R3 and R4 are alkyl groups having at least one carbon, and R1, R2, R3 and R4 are alike or, independently of one another, different, and R5 is a linear alkylene group having at least two carbons or is a branched alkylene group having at least three carbons, and K3.3 comprises oligomeric alkyl phosphates of the general formula (III), where a is an integer from 1 to 10, b is an integer from 1 to 10, R1, R4 and R5 are linear alkylene groups having at least two carbons or are branched alkylene groups having at least three carbons, and R1, R4 and R5 are alike or, independently of one another,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2017/097729 A1



(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:

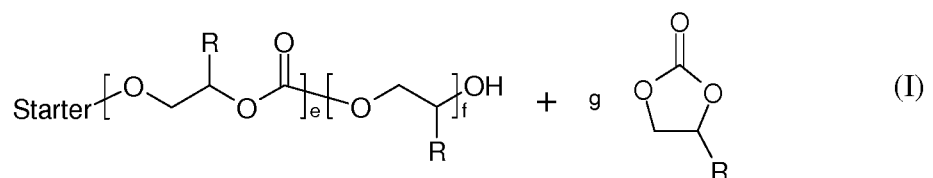
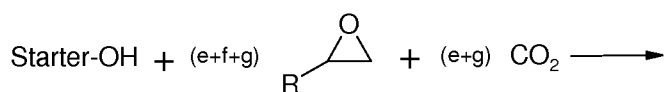
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

different, and R2 and R3 are alkyl groups having at least one carbon, and R2 and R3 are alike or, independently of one another, different. The invention also relates to polyurethane foams produced by the method of the invention and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen durch Reaktion einer Isocyanat-Komponente mit einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente, die mindestens ein Polyethercarbonatpolyol umfasst, und wobei die Umsetzung in Gegenwart einer Komponente K erfolgt, wobei Komponente K ausgewählt ist aus einer oder mehreren Verbindungen der Gruppe bestehend aus K1 Ester von ein- oder mehrbasigen Carbonsäuren, deren (erste) Dissoziation einen pKs-Wert von 0,5 bis 4,0 aufweist, K2 Mono-, Di- und Polysulfonate von mono- und multifunktionellen Alkoholen, und K3 eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus K 3.1 Ester der Phosphorsäure, Phosphonsäure, Phosphorigen Säure, Phosphinsäure, Phosphonigsäure und Phosphinigsäure, wobei diese Ester jeweils keine P-OH Gruppe enthalten, K3.2 oligomere Alkylphosphate der allgemeinen Formel (II), wobei a eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, b eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, R1, R2, R3, R4 Alkylgruppen mit mindestens einem C-Atom sind, wobei R1, R2, R3, R4 gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind, und R5 eine lineare Alkylengruppe mit mindestens zwei C-Atomen oder eine verzweigte Alkylengruppe mit mindestens drei C-Atomen ist, und K3.3 oligomere Alkylphosphate der allgemeinen Formel (III), wobei a eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, b eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, R1, R4, R5 lineare Alkylengruppen mit mindestens zwei C-Atomen oder verzweigte Alkylengruppen mit mindestens drei C-Atomen, wobei R1, R4, R5 gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind, und R2, R3 Alkylgruppen mit mindestens einem C-Atom sind, wobei R2 und R3 gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind. Die Erfindung betrifft weiterhin durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte Polyurethanschaumstoffe und deren Verwendung.

Polvurethanschaumstoffe basierend auf Polyethercarbonatpolyolen

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen, vorzugsweise von Polyurethanweichschaumstoffen, durch Reaktion einer Isocyanat-Komponente mit einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente, die mindestens ein Polyethercarbonatpolyol umfasst, und wobei die Umsetzung in Gegenwart einer Komponente K erfolgt, die im weiteren näher beschrieben wird. Die Erfindung betrifft weiterhin durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte Polyurethanschaumstoffe und deren Verwendung.
- 10 Im Rahmen einer umweltfreundlichen Ausrichtung von Produktionsprozessen ist es generell wünschenswert, CO₂-basierte Ausgangsstoffe, beispielsweise in Form von Polyethercarbonatpolyolen, in relativ großen Mengen einzusetzen. Die Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen durch katalytische Umsetzung von Alkylenoxiden (Epoxiden) und Kohlendioxid in Anwesenheit von H-funktionellen Starterverbindungen („Starter“) wird seit mehr als 40 Jahren intensiv untersucht (z. B. Inoue et al, Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969). Diese Reaktion ist in Schema (I) schematisch dargestellt, wobei R für einen organischen Rest wie Alkyl, Alkylaryl oder Aryl steht, der jeweils auch Heteroatome wie beispielsweise O, S, Si usw. enthalten kann, und wobei e, f und g für eine ganzzahlige Zahl stehen, und wobei das hier im
- 20 Schema (I) gezeigte Produkt für das Polyethercarbonatpolyol lediglich so verstanden werden soll, dass sich Blöcke mit der gezeigten Struktur im erhaltenen Polyethercarbonatpolyol prinzipiell wiederfinden können, die Reihenfolge, Anzahl und Länge der Blöcke sowie die OH-Funktionalität des Starters aber variieren kann und nicht auf das in Schema (I) gezeigte Polyethercarbonatpolyol beschränkt ist. Diese Reaktion (siehe Schema (I)) ist ökologisch sehr vorteilhaft, da diese Reaktion die Umsetzung eines Treibhausgases wie CO₂ zu einem Polymer darstellt. Als weiteres Produkt, eigentlich Nebenprodukt, entsteht das in Schema (I) gezeigte cyclische Carbonat (beispielsweise für R = CH₃ Propylencarbonat, im folgenden auch als cPC bezeichnet, oder für R = H Ethylencarbonat, im folgenden auch als cEC bezeichnet).
- 25

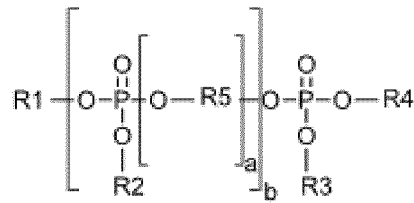


Die Herstellung von Polyurethanschaumstoffen auf Basis von Polyethercarbonatpolyolen und Isocyanaten ist bekannt (z.B. WO 2012/130760 A1, EP-A 0 222 453). Es wurde festgestellt, dass bei der Verwendung von Polyethercarbonatpolyolen zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen die resultierenden Produkte cyclisches Propylencarbonat enthalten, welches beispielsweise durch Emissionsmessungen am Polyurethanweichschaumstoff nachgewiesen werden kann.

Daher bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen bereitzustellen, welches zu Polyurethanschaumstoffen mit einer reduzierten Emission von cyclischem Propylencarbonat führt.

Überraschenderweise wurde diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen, vorzugsweise von Polyurethanweichschaumstoffen, durch Umsetzung von

- 15 Komponente A enthaltend Polyethercarbonatpolyol mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 120 mg KOH/g (Komponente A1),
- B gegebenenfalls
- B1) Katalysatoren und/oder,
- B2) Hilfs- und Zusatzstoffen
- 20 C Wasser und/oder physikalischen Treibmitteln,
- mit
- D Di und/oder Polyisocyanaten,
- wobei die Herstellung bei einer Kennzahl von ≥ 90 bis ≤ 120 erfolgt, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung in Gegenwart einer Komponente K erfolgt,
- 25 wobei Komponente K ausgewählt ist aus einer oder mehreren Verbindungen der Gruppe bestehend aus
- K1 Ester von ein- oder mehrbasisigen Carbonsäuren, deren (erste) Dissoziation einen pKs-Wert von 0,5 bis 4,0 aufweist,
- K2 Mono-, Di- und Polysulfonate von mono- und mehrfunktionellen Alkoholen, und
- 30 K3 eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- K 3.1 Ester der Phosphorsäure, Phosphonsäure, Phosphorigen Säure, Phosphinsäure, Phosphonigsäure und Phosphinigsäure, wobei diese Ester jeweils keine P-OH Gruppe enthalten,
- K3.2 oligomere Alkylphosphate der allgemeinen Formel (II),



(II)

wobei

a eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

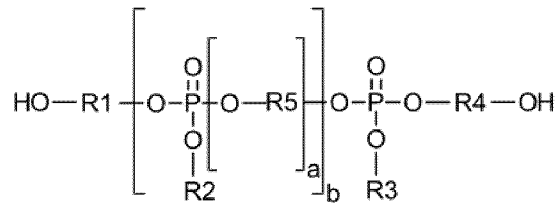
b eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

5 R1, R2, R3, R4 Alkylgruppen mit mindestens einem C-Atom sind, bevorzugt C1 bis C6-Alkyl sind, wobei R1, R2, R3, R4 gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind, und

10 R5 eine lineare Alkylengruppe mit mindestens zwei C-Atomen oder eine verzweigte Alkylengruppe mit mindestens drei C-Atomen ist, bevorzugt eine lineare Alkylengruppe mit zwei bis zehn C-Atomen oder eine verzweigte Alkylengruppe mit drei bis zehn C-Atomen ist,

und

K3.3 oligomere Alkylphosphate der allgemeinen Formel (III),



(III),

15 wobei

a eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

b eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

20 R1, R4, R5 lineare Alkylengruppen mit mindestens zwei C-Atomen oder verzweigte Alkylengruppen mit mindestens drei C-Atomen, bevorzugt lineare Alkylengruppen mit zwei bis zehn C-Atomen oder verzweigte Alkylengruppen mit drei bis zehn C-Atomen sind, wobei R1, R4, R5 gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind,

25 R2, R3 Alkylgruppen mit mindestens einem C-Atom sind, bevorzugt C1 bis C6-Alkyl sind, wobei R2 und R3 gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind,

und wobei Komponente K bevorzugt in einer Menge von $\geq 1,0$ bis $\leq 5,0$ Gew.-Teile, besonders bevorzugt von $\geq 2,0$ bis $\leq 5,0$ Gew.-Teile eingesetzt wird, wobei sich alle Gewichtsteilangaben der Komponente K auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten $A1 + A2 = 100$ Gewichtsteile beziehen.

Bevorzugter Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumstoffen, vorzugsweise von Polyurethanweichschäumstoffen, durch Umsetzung von

- 5 A1 ≥ 40 bis ≤ 100 Gew.-Teile, bevorzugt ≥ 60 bis ≤ 100 Gew.-Teile, besonders bevorzugt bevorzugt ≥ 80 bis ≤ 100 Gew.-Teile eines oder mehrerer Polyethercarbonatpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 120 mg KOH/g,
- A2 ≤ 60 bis ≥ 0 Gew.-Teile, bevorzugt ≤ 40 bis ≥ 0 Gew.-Teile, besonders bevorzugt ≤ 20 bis ≥ 0 Gew.-Teile eines oder mehrerer Polyetherpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß
- 10 DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g und einem Gehalt an Ethylenoxid von ≥ 0 bis ≤ 60 Gew.-%, wobei die Polyetherpolyole A2 frei von Carbonateinheiten sind,
- A3 ≤ 20 bis ≥ 0 Gew.-Teilen, bezogen auf die Summe der Gew.-Teile der Komponenten A1 und A2, eines oder mehrerer Polyetherpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN
- 15 53240 ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g, und einem Gehalt an Ethylenoxid von > 60 Gew.-%, wobei die Polyetherpolyole A3 frei von Carbonateinheiten sind,
- A4 ≤ 40 bis ≥ 0 Gew.-Teilen, bezogen auf die Summe der Gew.-Teile der Komponenten A1 und A2, eines oder mehrerer Polymerpolyole, PHD-Polyole und/oder PIPA-Polyole,
- A5 ≤ 40 bis ≥ 0 Gew.-Teilen, bezogen auf die Summe der Gew.-Teile der Komponenten
- 20 A1 und A2, Polyole, die nicht unter die Definition der Komponenten A1 bis A4 fallen,
- B gegebenenfalls
- B1) Katalysatoren und/oder
- B2) Hilfs- und Zusatzstoffen
- C Wasser und/oder physikalischen Treibmitteln,
- 25 mit
- D Di und/oder Polyisocyanaten,
- wobei die Herstellung bei einer Kennzahl von ≥ 90 bis ≤ 120 erfolgt,
- wobei alle Gewichtsteilangaben der Komponenten A1, A2, A3, A4, A5 so normiert sind, dass die
- Summe der Gewichtsteile A1 + A2 in der Zusammensetzung 100 ergibt,
- 30 dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung in Gegenwart von Komponente K erfolgt.

Die Komponenten A1 bis A5 beziehen sich jeweils auf „eine oder mehrere“ der genannten Verbindungen. Bei Verwendung mehrerer Verbindungen einer Komponente entspricht die Mengenangabe der Summe der Gewichtsteile der Verbindungen.

35

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält Komponente A

- A1 ≥ 65 bis ≤ 75 Gew.-Teile, höchst bevorzugt ≥ 68 bis ≤ 72 Gew.-Teile eines oder mehrerer Polyethercarbonatpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 120 mg KOH/g sowie vorzugsweise einem CO₂-Gehalt von 15 bis 25 Gew.-%, und
- 5 A2 ≤ 35 bis ≥ 25 Gew.-Teile, höchst bevorzugt ≤ 32 bis ≥ 28 Gew.-Teile eines oder mehrerer Polyetherpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g und einem Gehalt an Ethylenoxid von ≥ 0 bis ≤ 60 Gew.-%, wobei die Polyetherpolyole A2 frei von Carbonateinheiten sind,
- wobei die Komponente A vorzugsweise frei ist von Komponente A3 und/oder A4.
- 10 In einer anderen Ausführungsform umfasst Komponente A
- A1 ≥ 65 bis ≤ 75 Gew.-Teile, bevorzugt ≥ 68 bis ≤ 72 Gew.-Teile eines oder mehrerer Polyethercarbonatpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 120 mg KOH/g sowie vorzugsweise einem CO₂-Gehalt von 15 bis 25 Gew.-%, und
- A2 ≤ 35 bis ≥ 25 Gew.-Teile, bevorzugt ≤ 32 bis ≥ 28 Gew.-Teile eines oder mehrerer
- 15 Polyetherpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g und einem Gehalt an Ethylenoxid von ≥ 0 bis ≤ 60 Gew.-%, wobei die Polyetherpolyole A2 frei von Carbonateinheiten sind,
- A3 ≤ 20 bis ≥ 2 Gew.-Teile, bevorzugt ≤ 10 bis ≥ 2 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Gew.-Teile der Komponenten A1 und A2, eines oder mehrerer Polyetherpolyole mit einer
- 20 Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g, und einem Gehalt an Ethylenoxid von > 60 Gew.-%, wobei die Polyetherpolyole A3 frei von Carbonateinheiten sind,
- wobei die Komponente A vorzugsweise frei ist von Komponente A4.
- 25 In einer weiteren Ausführungsform umfasst Komponente A
- A1 ≥ 40 bis ≤ 100 Gew.-Teile, bevorzugt ≥ 60 bis ≤ 100 Gew.-Teile, besonders bevorzugt ≥ 80 bis ≤ 100 Gew.-Teile, höchst bevorzugt ≥ 65 bis ≤ 75 Gew.-Teile eines oder mehrerer Polyethercarbonatpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 120 mg KOH/g sowie vorzugsweise einem CO₂-Gehalt von 15 bis 25 Gew.-%, und
- 30 A2 ≤ 60 bis ≥ 0 Gew.-Teile, bevorzugt ≤ 40 bis ≥ 0 Gew.-Teile, besonders bevorzugt ≤ 20 bis ≥ 0 Gew.-Teile, höchst bevorzugt ≤ 35 bis ≥ 25 Gew.-Teile eines oder mehrerer Polyetherpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g und einem Gehalt an Ethylenoxid von ≥ 0 bis ≤ 60 Gew.-%, wobei die Polyetherpolyole A2 frei von Carbonateinheiten sind,
- 35 A4 ≤ 40 bis $\geq 0,01$ Gew.-Teile, bevorzugt ≤ 20 bis $\geq 0,01$ Gew.-Teile, besonders bevorzugt ≤ 20 bis ≥ 1 Gew.-Teile, höchst bevorzugt ≤ 20 bis ≥ 2 Gew.-Teile, bezogen auf die

Summe der Gew.-Teile der Komponenten A1 und A2, eines oder mehrerer Polymerpolyole, PHD-Polyole und/oder PIPA-Polyole,
A5 ≤ 40 bis ≥ 0 Gew.-Teilen, bezogen auf die Summe der Gew.-Teile der Komponenten A1 und A2, Polyole, die nicht unter die Definition der Komponenten A1 bis A4 fallen,
5 wobei die Komponente A vorzugsweise frei ist von Komponente A3.
Dabei sind die angegebenen Bereiche und Vorzugsbereiche der Komponenten A1, A2, A4 und A5 miteinander frei kombinierbar.

Im Folgenden sind die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Komponenten näher
10 beschrieben.

Komponente A1

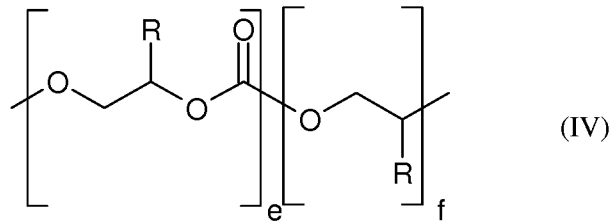
Die Komponente A1 umfasst ein Polyethercarbonatpolyol mit einer Hydroxylzahl (OH-Zahl) gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 120 mg KOH/g, vorzugsweise von ≥ 20 mg KOH/g
15 bis ≤ 100 mg KOH/g, besonders bevorzugt von ≥ 25 mg KOH/g bis ≤ 90 mg KOH/g, welches erhältlich ist durch Copolymerisation von Kohlendioxid, einem oder mehreren Alkylenoxiden, in Gegenwart eines oder mehrerer H-funktioneller Startermoleküle, wobei das Polyethercarbonatpolyol vorzugsweise einen CO₂-Gehalt von 15 bis 25 Gew.-% aufweist. Bevorzugt umfasst Komponente A1 ein Polyethercarbonatpolyol, welches erhältlich ist durch
20 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 bis ≤ 4 , besonders bevorzugt von ≥ 2 bis ≤ 3 . Unter „H-funktionell“ wird im Sinne der Erfindung eine Starterverbindung verstanden, die gegenüber Alkoxylierung aktive H-Atome aufweist.

25

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

30 Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Polyethercarbonatpolyole zwischen den Carbonatgruppen auch Ethergruppen auf, was in Formel (IV) schematisch dargestellt wird. In dem Schema gemäß Formel (IV) 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 (IV) gezeigte Polyethercarbonatpolyol soll
35 lediglich so verstanden werden, dass sich Blöcke mit der gezeigten Struktur im Polyethercarbonatpolyol prinzipiell wiederfinden können, die Reihenfolge, Anzahl und Länge der Blöcke aber variieren kann und nicht auf das in Formel (IV) gezeigte Polyethercarbonatpolyol

beschränkt ist. In Bezug auf Formel (IV) 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.



Der Anteil an eingebautem CO₂ („aus Kohlendioxid stammende Einheiten“; „CO₂-Gehalt“) 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 Propylencarbonat (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 Gewichtsanteil (in Gew.-%) polymer-gebundenen Carbonats (LC') in der Reaktionsmischung wurde nach Formel (V) berechnet,

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

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

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

Dabei gelten folgende Abkürzungen:

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.

5

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).

10

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

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

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

15

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).

30

Beispielsweise umfasst die Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen gemäß A1, indem:

(α) eine H-funktionelle Starterverbindung oder ein Gemisch aus mindestens zwei H-funktionellen Starterverbindungen 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 Starterverbindung oder dem

35

Gemisch von mindestens zwei H-funktionellen Starterverbindungen vor oder nach der 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, 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 (β) eingesetzten Alkylenoxide gleich oder verschieden sein können von den bei Schritt (γ) eingesetzten Alkylenoxiden.

Allgemein können zur Herstellung der Polyethercarbonatpolyole A1 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 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, 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 beispielsweise 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltripropoxysilan, 3-Glycidyloxypropylmethyl-dimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropylethyl-diethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyl-trisopropoxysilan. Vorzugsweise werden als Alkylenoxide Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder 1,2-Butylenoxid, besonders bevorzugt Propylenoxid eingesetzt.

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

Als geeignete H-funktionelle Starterverbindung können Verbindungen mit für die Alkoxylierung aktiven H-Atomen eingesetzt werden. Für die Alkoxylierung aktive Gruppen mit aktiven H-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 Starterverbindung 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, 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 (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. Beispielhaft handelt es sich bei den C₁-C₂₄ Alkyl-Fettsäureester, die im Mittel mindestens 2 OH-Gruppen pro Molekül 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, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, t-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-t-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, 4-Hydroxypyridin. Als monofunktionelle Amine kommen in Frage: Butylamin, t-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, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Benzoesäure, Acrylsäure.

35

Als H-funktionelle Starterverbindungen 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-Pentantandiol, Methylpentandiole (wie beispielweise 3-Methyl-1,5-pentandiol), 1,6-Hexandiol; 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane (wie beispielweise 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan), Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, 5 Polyethylenglykole, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole); dreiwertige Alkohole (wie beispielweise Trimethylolpropan, Glycerin, Trishydroxyethylisocyanurat, Rizinusöl); vierwertige Alkohole (wie beispielsweise Pentaerythrit); Polyalkohole (wie beispielweise Sorbit, Hexit, Saccharose, Stärke, Stärkehydrolysate, Cellulose, Cellulosehydrolysate, hydroxyfunktionalisierte Fette und Öle, insbesondere Rizinusöl), sowie alle 10 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 werden.

15 Die H-funktionellen Starterverbindungen 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 Anteil von 35 bis 100% Propylenoxideinheiten, besonders bevorzugt mit 20 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[®]-, Bayfill[®]-, Bayflex[®]- Baygal[®]-, PET[®]- und Polyether-Polyole der Covestro 25 Deutschland 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-Polypropylenoxide sind beispielsweise die Pluriol[®] P-Marken der 30 BASF SE, geeignete gemischte Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid sind beispielsweise die Pluronic[®] PE oder Pluriol[®] RPE-Marken der BASF SE.

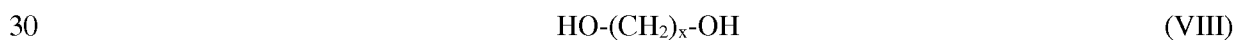
Die H-funktionellen Starterverbindungen können auch aus der Substanzklasse der Polyesterpolyole ausgewählt sein, insbesondere solchen mit einem Molekulargewicht M_n im 35 Bereich von 200 bis 4500 g/mol, vorzugsweise 400 bis 2500 g/mol. Als Polyesterpolyole werden mindestens difunktionelle Polyester eingesetzt. Bevorzugt bestehen Polyesterpolyole aus alternierenden Säure- und Alkoholeinheiten. Als Säurekomponenten werden z. B. Bernsteinsäure,

Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, 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-
5 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 mehrwertige Polyetherpolyole eingesetzt, so erhält man Polyesteretherpolyole die ebenfalls als Starterverbindungen zur Herstellung der Polyethercarbonatpolyole dienen können. Falls
10 Polyetherpolyole zur Herstellung der Polyesteretherpolyole eingesetzt werden, sind Polyetherpolyole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 150 bis 2000 g/mol bevorzugt.

Des Weiteren können als H-funktionelle Starterverbindungen Polycarbonatpolyole (wie
15 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. Beispiele zu Polycarbonatpolyolen finden sich z. B. in der
20 EP-A 1359177. Beispielsweise können als Polycarbonatdiole die Desmophen[®] C-Typen der Covestro Deutschland AG verwendet werden, wie z. B. Desmophen[®] C 1100 oder Desmophen[®] C 2200.

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

Bevorzugte H-funktionelle Starterverbindungen sind Alkohole der allgemeinen Formel (VIII),



wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele für Alkohole gemäß Formel (VIII) sind Ethylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol und 1,12-Dodecandiol. Weitere bevorzugte H-funktionelle Starterverbindungen sind Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Umsetzungsprodukte der Alkohole
35 gemäß Formel (IV) 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

Startverbindungen Wasser, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Rizinusöl, Sorbit und Polyetherpolyole, aufgebaut aus sich wiederholenden Polyalkylenoxideinheiten, eingesetzt.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den H-funktionellen Starterverbindungen 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 Polyetherpolyole eine Funktionalität von ≥ 2 bis ≤ 3 .

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Polyethercarbonatpolyol A1 durch Anlagerung von Kohlendioxid und Alkylenoxiden an H-funktionelle Starterverbindungen unter Verwendung von Multimetallcyanid-Katalysatoren (DMC-Katalysatoren) erhältlich. Die Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen durch Anlagerung von Alkylenoxiden und CO_2 an H-funktionelle Starterverbindungen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren ist beispielsweise aus der EP-A 0222453, WO-A 2008/013731 und EP-A 2115032 bekannt.

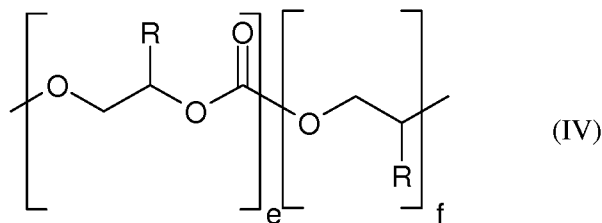
DMC-Katalysatoren sind im Prinzip aus dem Stand der Technik zur Homopolymerisation von Epoxiden bekannt (siehe z.B. US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 und US-A 5 158 922). DMC-Katalysatoren, die z.B. in US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO-A 97/40086, WO-A 98/16310 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 Doppelmetallcyanid-Verbindung (z.B. Zinkhexacyanocobaltat(III)) und einem organischen Komplexliganden (z.B. t.-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 Menge von ≤ 300 ppm, jeweils bezogen auf das Gewicht des Polyethercarbonatpolyols eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Polyethercarbonatpolyol A1 einen 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.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weisen das oder die Polyethercarbonatpolyole gemäß A1 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 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 wird ein Polyethercarbonatpolyol A1 eingesetzt, enthaltend Blöcke gemäß Formel (IV) wobei das Verhältnis e/f von 2 : 1 bis 1 : 20 beträgt.



In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird Komponente A1 zu 100 Gew.-Teilen eingesetzt.

Komponente A2

Die Komponente A2 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 und ist frei von Carbonateinheiten. Die Herstellung der Verbindungen gemäß A2 kann durch katalytische Addition von einem oder mehreren Alkylenoxiden an H-funktionelle Starterverbindungen erfolgen.

Als 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 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, Cyclohexenoxid, Cycloheptenoxid, Cyclooctenoxid, Styroloxid, Methylstyroloxid, Pinenoxid, ein- oder mehrfach epoxidierte Fette als Mono-, Di- und Triglyceride, epoxidierte Fettsäuren, C₁-C₂₄-
5 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-methyl-dimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropylethyldiethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrilisopropoxysilan. Vorzugsweise
10 werden als Alkylenoxide Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder 1,2-Butylenoxid eingesetzt. Besonders bevorzugt wird ein Überschuss an Propylenoxid und/oder 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
15 Alkylenoxide nacheinander dosiert, so enthalten die hergestellten Produkte (Polyetherpolyole) Polyetherketten mit Blockstrukturen.

Die H-funktionellen Starterverbindungen weisen Funktionalitäten von ≥ 2 bis ≤ 6 auf und sind vorzugsweise hydroxyfunktionell (OH-funktionell). Beispiele für hydroxyfunktionelle
20 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.
25 Diese können auch in Mischung verwendet werden. Vorzugsweise wird als Starterverbindung 1,2-Propylenglykol und /oder Glycerin und/oder Trimethylolpropan und /oder Sorbitol eingesetzt.

Die Polyetherpolyole gemäß A2 weisen einen Gehalt von ≥ 0 bis ≤ 60 Gew.-%, vorzugsweise von ≥ 0 bis ≤ 40 Gew.-%, besonders bevorzugt ≥ 0 bis ≤ 25 Gew.-% an Ethylenoxid auf.

30

Komponente A3

Die Komponente A3 umfasst Polyetherpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 ≥ 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.

35

Die Herstellung der Komponente A3 erfolgt im Prinzip analog der der Komponente A2, wobei jedoch ein Gehalt an Ethylenoxid im Polyetherpolyol von > 60 Gew.-%, bevorzugt > 65 Gew.-% eingestellt wird.

5 Als Alkylenoxide und H-funktionelle Starterverbindungen kommen die gleichen in Frage, wie für Komponente A2 beschrieben.

Als H-funktionelle Starterverbindungen kommen jedoch bevorzugt solche in Frage, die eine Funktionalität von ≥ 3 bis ≤ 6 , besonders bevorzugt von 3 aufweisen, so dass Polyethertriole entstehen. Bevorzugte Starterverbindungen mit einer Funktionalität von 3 sind Glycerin und/oder

10 Trimethylolpropan, besonders bevorzugt ist Glycerin.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Komponente A3 ein Glycerin-gestarteter trifunktionaler Polyether mit einem Ethylenoxidanteil von 68 bis 73 Gew.-% und einer OH-Zahl von 35 bis 40 mg KOH/g.

15

Komponente A4

Die Komponente A4 umfasst Polymerpolyole, PHD-Polyole und PIPA-Polyole.

20 Polymerpolyole sind Polyole, die Anteile von durch radikalische Polymerisation geeigneter Monomere wie Styrol oder Acrylnitril in einem Basispolyol, wie z.B. einem Polyetherpolyol und/oder Polyethercarbonatpolyol, 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
25 Gew.-% 2,4-Toluylendiisocyanat (2,4-TDI) und 15 bis 25 Gew.-% 2,6-Toluylendiisocyanat (2,6-TDI) mit einem Diamin und/oder Hydrazin in einem Polyetherpolyol, vorzugsweise einem Polyetherpolyol und/oder Polyethercarbonatpolyol, hergestellt durch Alkoxylierung eines trifunktionalen Starters (wie beispielsweise Glycerin und/oder Trimethylolpropan), im Falle des Polyethercarbonatpolyols in Gegenwart von Kohlendioxid. . Verfahren zur Herstellung von PHD-Dispersionen sind beispielsweise
30 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, vorzugsweise Triethanolamin-modifizierte Polyetherpolyole und/oder Polyethercarbonatpolyole, wobei das Polyether(carbonat)polyol eine Funktionalität von 2,5 bis 4 und eine Hydroxylzahl von ≥ 3 mg KOH/g bis ≤ 112 mg KOH/g (Molekulargewicht 500 bis
35 18000) aufweist. Vorzugsweise ist das Polyetherpolyol „EO-capped“, d.h. das Polyetherpolyol besitzt terminale Ethylenoxidgruppen. PIPA-Polyole sind in GB 2 072 204 A, DE 31 03 757 A1 und US 4 374 209 A eingehend beschrieben.

Komponente A5

Als Komponente A5 können alle dem Fachmann bekannten Polyhydroxyverbindungen eingesetzt werden, die nicht unter die Definition der Komponenten A1 bis A4 fallen, und bevorzugt eine
5 mittlere OH-Funktionalität > 1,5 aufweisen.

Dies können beispielsweise niedermolekulare Diole (z.B. 1,2-Ethandiol, 1,3- bzw. 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol), Triole (z.B. Glycerin, Trimethylolpropan) und Tetraole (z.B. Pentaerythrit), Polyesterpolyole, Polythioetherpolyole oder Polyacrylatpolyole, sowie Polyetherpolyole oder Polycarbonatpolyole, die nicht unter die Definition der Komponenten A1 bis A4 fallen, sein. Es
10 können z.B. auch Ethylendiamin und Triethanolamin gestartete Polyether eingesetzt werden. Diese Verbindungen zählen nicht zu den Verbindungen gemäß der Definition der Komponente B2.

Komponente B

Als Katalysatoren gemäß der Komponente B1 werden vorzugsweise

- 15 a) aliphatische tertiäre Amine (beispielsweise Trimethylamin, Tetramethylbutandiamin, 3-Dimethylaminopropylamin, N,N-Bis(3-dimethylaminopropyl)-N-isopropanolamin), cycloaliphatische tertiäre Amine (beispielsweise 1,4-Diaza(2,2,2)bicyclooctan), aliphatische Aminoether (beispielsweise Bisdimethylaminoethylether, 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol und N,N,N-Trimethyl-N-hydroxyethyl-bisaminoethylether), cycloaliphatische Aminoether
20 (beispielsweise N-Ethylmorpholin), aliphatische Amidine, cycloaliphatische Amidine, Harnstoff und Derivate des Harnstoffs (wie beispielsweise Aminoalkylharnstoffe, siehe zum Beispiel EP-A 0 176 013, insbesondere (3-Dimethylaminopropylamin)-harnstoff) und/oder
b) Zinn(II)-Salze von Carbonsäuren eingesetzt.

- 25 Es werden insbesondere die Zinn(II)-Salze von Carbonsäuren eingesetzt, wobei die jeweils zugrundeliegende Carbonsäure von 2 bis 24 Kohlenstoffatome aufweist. Beispielsweise werden als Zinn(II)-Salze von Carbonsäuren eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinn(II)-Salz der 2-Ethylhexansäure (d.h. Zinn(II)-(2-ethylhexanoat) oder Zinnoktoat), Zinn(II)-Salz der 2-Butyloctansäure, Zinn(II)-Salz der 2-Hexyldecansäure, Zinn(II)-
30 Salz der Neodecansäure, Zinn(II)-Salz der Isononansäure, das Zinn(II)-Salz der Ölsäure, Zinn(II)-Salz der Ricinolsäure und Zinn(II)laurat eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird mindestens ein Zinn(II)-Salz der Formel (IX)



eingesetzt, wobei x eine ganze Zahl von 8 bis 24, bevorzugt 10 bis 20, besonders bevorzugt von 12 bis 18 bedeutet. Besonders bevorzugt ist in Formel (IX) die Alkylkette C_xH_{2x+1} des Carboxylats eine verzweigte Kohlenstoffkette, d.h. C_xH_{2x+1} ist eine *iso*-Alkylgruppe.

Höchst bevorzugt werden als Zinn(II)-Salze von Carbonsäuren eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinn(II)-Salz der 2-Butyloctansäure, d.h. Zinn(II)-(2-butyl-octoat), Zinn(II)-Salz der Ricinolsäure, d.h. Zinn(II)-ricinoleat und Zinn(II)-Salz der 2-Hexyldecansäure, d.h. Zinn(II)-(2-hexyldecanoat) eingesetzt.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Komponente B1

- 10 B1.1 $\geq 0,05$ bis $\leq 1,5$ Gew.-Teilen, bezogen auf die Summe der Gew.-Teile der Komponenten A1 und A2, Harnstoff und/oder Derivate des Harnstoffs und
- B1.2 $\geq 0,03$ bis $\leq 1,5$ Gew.-Teilen, bezogen auf die Summe der Gew.-Teile der Komponenten A1 und A2, anderer Katalysatoren als die der Komponente B1.2, wobei der Gehalt an aminischen Katalysatoren in der Komponente B1.2 maximal
- 15 50 Gew.-% bezogen auf Komponente B1 betragen darf,

eingesetzt.

Komponente B1.1 umfasst Harnstoff und Derivate des Harnstoffs. Als Derivate des Harnstoffs seien beispielsweise genannt: Aminoalkylharnstoffe, wie z.B. (3-Dimethylaminopropylamin)-harnstoff und 1,3-Bis[3-(dimethylamino)propyl]harnstoff. Es können auch Mischungen von

20 Harnstoff und Harnstoffderivaten eingesetzt werden. Bevorzugt wird ausschließlich Harnstoff in Komponente B1.1 eingesetzt. Die Komponente B1.1 wird in Mengen von $\geq 0,05$ bis $\leq 1,5$ Gew.-Teilen, bevorzugt von $\geq 0,1$ bis $\leq 0,5$ Gew.-Teilen, besonders bevorzugt von $\geq 0,25$ bis $\leq 0,35$ Gew.-Teilen, bezogen auf die Summe der Gew.-Teile der Komponenten A1 bis A2, eingesetzt.

Die Komponente B1.2 wird in Mengen von $\geq 0,03$ bis $\leq 1,5$ Gew.-Teilen, bevorzugt $\geq 0,03$ bis $\leq 0,5$ Gew.-Teilen, besonders bevorzugt von $\geq 0,1$ bis $\leq 0,3$ Gew.-Teilen, ganz besonders bevorzugt von $\geq 0,2$ bis $\leq 0,3$ Gew.-Teilen, bezogen auf die Summe der Gew.-Teile der Komponenten A1 bis A2, eingesetzt.

Vorzugsweise beträgt der Gehalt an aminischen Katalysatoren in der Komponente B1.2 maximal 50 Gew.-% bezogen auf Komponente B1.1, besonders bevorzugt maximal 25 Gew.-% bezogen auf

30 Komponente B1.1. Ganz besonders bevorzugt ist Komponente B1.2 frei von aminischen Katalysatoren.

Als Katalysatoren der Komponente B1.2 können z.B. die oben beschriebenen Zinn(II)-Salze von Carbonsäuren eingesetzt werden.

Als in geringen Mengen (s.o.) gegebenenfalls mitzuverwendende aminische Katalysatoren seien

35 genannt: aliphatische tertiäre Amine (beispielsweise Trimethylamin, Tetramethylbutandiamin, 3-Dimethylaminopropylamin, N,N-Bis(3-dimethylaminopropyl)-N-isopropanolamin), cycloaliphatische tertiäre Amine (beispielsweise 1,4-Diaza(2,2,2)bicyclooctan), aliphatische

Aminoether (beispielsweise Bisdimethylaminoethylether, 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol und N,N,N-Trimethyl-N-hydroxyethyl-bisaminoethylether), cycloaliphatische Aminoether (beispielsweise N-Ethylmorpholin), aliphatische Amidine und cycloaliphatische Amidine.

- 5 Zu den in B1.2 genannten „aminischen Katalysatoren“ gehören nicht Harnstoff oder seine Derivate.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass

- 10 Komponente A enthaltend Polyethercarbonatpolyol mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240
von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 120 mg KOH/g (Komponente A1),
im nicht-alkalischen Medium mit
C Wasser und/oder physikalischen Treibmitteln und
D Di und/oder Polyisocyanaten,
umgesetzt wird, wobei die Herstellung bei einer Kennzahl von ≥ 90 bis ≤ 120 erfolgt,
15 dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung in Gegenwart von Komponente K erfolgt.

Das nicht-alkalische Medium kann vorzugsweise dadurch erreicht werden, dass als Katalysatoren gemäß Komponente B1 Harnstoff und/oder Derivate des Harnstoffs eingesetzt werden, und keine aminischen Katalysatoren eingesetzt werden.

20

Daher ist ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass

- A1 ein oder mehrere Polyethercarbonatpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von \geq
20 mg KOH/g bis ≤ 120 mg KOH/g,
25 B1 in Gegenwart von Harnstoff und/oder Derivaten des Harnstoffs und in Abwesenheit aminischer
Katalysatoren mit
C Wasser und/oder physikalischen Treibmitteln und
D Di und/oder Polyisocyanaten,
im nicht-alkalischen Medium umgesetzt werden, wobei die Herstellung bei einer Kennzahl von \geq
30 90 bis ≤ 120 erfolgt,
dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung in Gegenwart von Komponente K erfolgt.

Als Komponente B2 werden Hilfs- und Zusatzstoffe eingesetzt, wie

- 35 a) oberflächenaktive Zusatzstoffe, wie Emulgatoren und Schaumstabilisatoren insbesondere solche mit niedriger Emission wie beispielsweise Produkte der Tegostab® LF2-Serie
b) Additive wie Reaktionsverzögerer (z.B. sauer reagierende Stoffe wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide), Zellregler (wie beispielsweise Paraffine oder Fettalkohole oder

Dimethylpolysiloxane), Pigmente, Farbstoffe, Flammschutzmittel (verschieden von Komponente K3; wie beispielsweise Ammoniumpolyphosphat), weitere Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Antioxidantien, Weichmacher, fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen, Füllstoffe (wie beispielsweise Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß- oder Schlämmkreide) und Trennmittel.

Diese gegebenenfalls mitzuverwendenden Hilfs- und Zusatzstoffe werden beispielsweise in der EP-A 0 000 389, Seiten 18 - 21, beschrieben. Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden Hilfs- und Zusatzstoffen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Hilfs- und Zusatzstoffe sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von G. Oertel, Carl-Hanser-Verlag, München, 3. Auflage, 1993, z.B. auf den Seiten 104-127 beschrieben.

Komponente C

Als Komponente C werden Wasser und/oder physikalische Treibmittel eingesetzt. Als physikalische Treibmittel werden beispielsweise Kohlendioxid und/oder leicht flüchtige organische Substanzen als Treibmittel eingesetzt. Vorzugsweise wird Wasser als Komponente C eingesetzt.

Komponente D

Geeignete Di- und/oder Polyisocyanate sind aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel (X)



in der

n = 2 - 4, vorzugsweise 2 - 3,

und

Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 18, vorzugsweise 6 - 10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 - 15, vorzugsweise 6 - 13 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 - 15, vorzugsweise 8 - 13 C-Atomen bedeuten.

Beispielsweise handelt es sich um solche Polyisocyanate, wie sie in der EP-A 0 007 502, Seiten 7 - 8, beschrieben werden. Bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, zum Beispiel das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, 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-Toluylendiisocyanat bzw. vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten. Vorzugsweise wird als Polyisocyanat eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe
5 bestehend aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'- und 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat ("Mehrkern-MDI") eingesetzt. Besonders bevorzugt wird 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat eingesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst die Isocyanat-
10 Komponente B ein Toluylendiisocyanat-Isomerengemisch aus 55 bis 90 Gew.-% 2,4- und 10 bis 45 Gew.-% 2,6-TDI.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst die Isocyanat-
Komponente D 100% 2,4- Toluylendiisocyanat.

15

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt die Kennzahl ≥ 90 bis ≤ 120 . Vorzugsweise liegt die Kennzahl in einem Bereich von ≥ 100 bis ≤ 115 , besonders bevorzugt ≥ 102 bis ≤ 110 . Die Kennzahl (Index) gibt das prozentuale Verhältnis der tatsächlich eingesetzten Isocyanat-Menge zur stöchiometrischen, d.h. für die Umsetzung der OH-Äquivalente berechneten
20 Menge an Isocyanat-Gruppen (NCO)-Menge an.

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

Komponente K

Komponente K ist ausgewählt aus einer oder mehrerer Verbindungen der Gruppe bestehend aus
25 den Komponenten K1, K2 und K3, die im Folgenden beschrieben werden.

Komponente K1

Als Komponente K1 werden Ester ein- oder mehrbasiger Carbonäuren eingesetzt, wobei die pKs-Werte der (ersten) Dissoziation der Carbonsäuren 0,5 bis 4,0, bevorzugt von 1,0 bis 3,0 betragen.
30 Die pKs-Werte der (ersten) Dissoziation der Carbonsäuren wurden in wässriger Lösung ermittelt. Als Säurekomponente kommen beispielsweise Alkylmonocarbonsäuren wie Ameisensäure, Arylmonocarbonsäuren wie α -Naphtoesäure, Alkylpolycarbonsäuren wie Oxalsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zitronensäure und Arylpolycarbonsäuren wie die Isomeren und die alky substituierten Derivate der Phthalsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, die Isomere der
35 Naphthalindicarbonsäure und cyclische Doppel ester von α -Hydroxycarbonsäuren wie Mandelsäure oder Milchsäure in Frage. Bevorzugt werden gesättigte oder ungesättigte C2-C4-Alkylpolycarbonsäuren eingesetzt, besonders bevorzugt Oxalsäure. Als Alkoholkomponente

kommen beispielsweise aliphatische Mono- und Polyole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, die Isomere von Butandiol, 2-Buten-1,4-diol, 2-Butin-1,4-diol, Neopentylglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, als Arylalkohole Phenol und seine alkylsubstituierten Derivate, Naphthol und seine alkylsubstituierten Derivate, Hydrochinon, Resorcin und Trihydroxybenzol in Frage. Bevorzugt sind aliphatische Monoole, insbesondere Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso-, oder tert.-Butanol. Besonders bevorzugt werden als Komponente K1 die Methyl- sowie Ethylester der Oxalsäure und/oder Malonsäure, höchst bevorzugt Oxalsäurediethylester eingesetzt.

10 Komponente K2

Komponente K2 umfasst Mono-, Di- und Polysulfonate von mono- und mehrfunktionellen Alkoholen.

Als Komponente K2 werden vorzugsweise Mono-, Di- und Polysulfonate mono- und mehrfunktioneller Alkohole eingesetzt, wobei die Sulfonatgruppen abgeleitet sind von den Isomeren der Toluolsulfonsäure, substituierten Benzol-, und Toluolsulfonsäuren, Alkylsulfonsäuren oder Naphtylsulfonsäuren. Bevorzugt leiten sich die Sulfonatgruppen ab von Methansulfonsäure oder den Toluolsulfonsäuren, insbesondere p-Toluolsulfonsäure. Als Alkoholkomponente der Mono-, Di- und Polysulfonate eignen sich mono-, di-, tri-, tetra- und höherfunktionelle Alkohole und/oder Polyole. So können beispielsweise aliphatische Mono- und Polyole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-, iso-, oder tert.-Butanol, Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, die Isomere von Butandiol, 2-Buten-1,4-diol, 2-Butin-1,4-diol, Neopentylglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Polyethylenglykole und Polypropylenglykole mit einer Molmasse von 100-2000 g/mol, bevorzugt 200 bis 600 g/mol, Arylalkohole wie Phenol und seine alkylsubstituierten Derivate, Naphthol und seine alkylsubstituierten Derivate, Hydrochinon, Resorcin, Bisphenole (z.B. Bisphenol A) oder Trihydroxybenzol eingesetzt werden. Bevorzugt werden aliphatische Monoole verwendet, insbesondere Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso-, oder tert.-Butanol.

Als Komponente K2 geeignet sind auch Gemische von (C10–C21)Alkansulfonsäurephenylestern, die z.B. unter den Handelsnamen Mesamoll und Mesamoll II kommerziell verfügbar sind.

Besonders bevorzugt wird als Komponente K2 para-Toluolsulfonsäuremethylester und/oder Gemische von (C10–C21)Alkansulfonsäurephenylestern eingesetzt, höchst bevorzugt wird para-Toluolsulfonsäuremethylester eingesetzt.

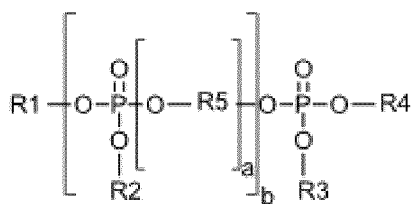
Komponente K3

35 Komponente K3 ist ausgewählt aus einer oder mehreren Verbindungen der Gruppe bestehend aus den Komponenten K3.1, K3.2 und K3.3, die im Folgenden beschrieben werden.

Als Komponente K3.1 werden Ester der Phosphorsäure, Phosphonsäure, Phosphorigen Säure, Phosphinsäure, Phosphonigsäure und Phosphinigsäure, wobei diese Ester jeweils keine P-OH Gruppe enthalten, eingesetzt. Bevorzugt ist Komponente K3.1 ausgewählt aus mindestens einem Ester der Gruppe bestehend aus Ester der Phosphonsäure mit mono- und/oder difunktionellen
 5 Alkoholen, Ester der Phosphorsäure mit mono- und/oder difunktionellen Alkoholen und alkoxylierte Phosphorsäure, wobei diese Ester jeweils keine P-OH Gruppe enthalten,
 Besonders bevorzugt ist Komponente K3.1 ausgewählt aus mindestens einem Ester der Gruppe bestehend aus Ester der Phosphorsäure mit mono- und/oder difunktionellen aliphatischen Alkoholen und ethoxylierte Phosphorsäure, wobei diese Ester jeweils keine P-OH Gruppe
 10 enthalten.

Als Phosphorsäureester sind beispielsweise geeignet Triester von Phosphorsäure, Tetraester von Pyrophosphorsäure (Diphosphorsäure) und Tetra- oder Polyester von Polyphosphorsäure und Alkoholen mit 1 bis 30 C-Atomen, wobei diese Ester jeweils keine P-OH Gruppe enthalten. Als Komponente K3.1 sind beispielsweise die folgenden Verbindungen geeignet:
 15 Phosphorsäuretrimethylester, Phosphorsäuretriethylester, Phosphorsäuretripropylester, Phosphorsäuretributylester, Phosphorsäuretrioctylester, Phosphorsäuretris(2-ethylhexyl)ester, Phosphorsäuretris-(2-butoxyethyl)ester, Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (TCPP), Phosphorsäure-cyclopropylmethyl-diethylester, Phosphorsäure-diethyl-3-butenylester, Phosphorsäuretriphenylester und Phosphorsäuretrikresylester.
 20 Bevorzugt eingesetzt wird auch alkoxylierte Phosphorsäure. Alkoxylierte Phosphorsäure sind Umsatzprodukte von Phosphorsäure mit Alkylenoxiden, bevorzugt mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, besonders bevorzugt mit Ethylenoxid. Alkoxylierte Phosphorsäure wird bevorzugt durch direkte Umsetzung von Phosphorsäure mit Alkylenoxiden ohne Zugabe eines Katalysators erhalten, wobei die Phosphorsäure in reiner Form oder als wässrige Lösung (beispielweise in Form
 25 einer 85 Gew.-% igen Lösung) eingesetzt werden kann.

Als Komponente K3.2 werden oligomere Alkylphosphate der allgemeinen Formel (II) eingesetzt,



(II)

wobei

30 a eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

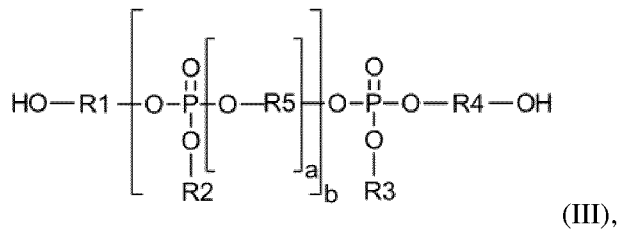
b eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

R1, R2, R3, R4 Alkylgruppen mit mindestens einem C-Atom sind, bevorzugt C1 bis C6-Alkyl sind, wobei R1, R2, R3, R4 gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind, und

R5 eine lineare Alkylengruppe mit mindestens zwei C-Atomen oder eine verzweigte Alkylengruppe mit mindestens drei C-Atomen ist, bevorzugt eine lineare Alkylengruppe mit zwei bis zehn C-Atomen oder eine verzweigte Alkylengruppe mit drei bis zehn C-Atomen ist.

- 5 Ein bevorzugt eingesetztes oligomeres Alkylphosphat gemäß der obigen allgemeinen Formel (II) ist z.B. das als kommerzielles Handelsprodukt verfügbare Flammschutzmittel Fyrol™ PNX (ICL Industrial Products).

Als Komponente K3.3 werden oligomere Alkylphosphate der allgemeinen Formel (III) eingesetzt,



10

wobei

a eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

b eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

- 15 R1, R4, R5 lineare Alkylgruppen mit mindestens zwei C-Atomen oder verzweigte Alkylgruppen mit mindestens drei C-Atomen, bevorzugt lineare Alkylgruppen mit zwei bis zehn C-Atomen oder verzweigte Alkylgruppen mit drei bis zehn C-Atomen sind, wobei R1, R4, R5 gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind, und
- R2, R3 Alkylgruppen mit mindestens einem C-Atom sind, bevorzugt C1 bis C6-Alkyl sind, wobei R2 und R3 gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind.

20

Ein bevorzugt eingesetztes oligomeres Alkylphosphat gemäß der obigen allgemeinen Formel (III) ist z.B. das als kommerzielles Handelsprodukt verfügbare Flammschutzmittel Exolit® OP 550 (Clariant).

- 25 Komponente K kann in einer Menge von $\geq 0,5$ bis $\leq 8,0$ Gew.-Teile, bevorzugt $\geq 1,0$ bis $\leq 5,0$ Gew.-Teile, besonders bevorzugt von $\geq 2,0$ bis $\leq 5,0$ Gew.-Teile eingesetzt werden, wobei sich die Gewichtsteilangaben der Komponente K auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A1 + A2 = 100 Gewichtsteile beziehen. Es wurde festgestellt, dass eine zu hohe Menge an Komponente K in unerwünschtem Maße die mechanischen Eigenschaften des Weichschaumstoffs gegenüber dem Nullwert (ohne Komponente K) beeinflusst. Auch aus wirtschaftlichen Überlegungen heraus
- 30 sind höhere Gehalte an Komponente K eher ungünstig.

Zur Herstellung der Polyurethanschaumstoffe 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
5 Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1993, z.B. auf den Seiten 139 bis 265, beschrieben.

Die Polyurethanschaumstoffe liegen vorzugsweise als Polyurethanweichschaumstoffe vor und können als Form- oder auch als Blockschaumstoffe, vorzugsweise als Blockschaumstoffe
10 hergestellt werden. Gegenstand der Erfindung sind daher ein Verfahren zur Herstellung der Polyurethanschaumstoffe, die nach diesen Verfahren hergestellten Polyurethanschaumstoffe, die nach diesen Verfahren hergestellten Polyurethanweichblockschaumstoffe bzw. Polyurethanweichformschaumstoffe, die Verwendung der Polyurethanweichschaumstoffe zur Herstellung von Formteilen sowie die Formteile selbst.

15

Die nach der Erfindung erhältlichen Polyurethanschaumstoffe vorzugsweise Polyurethanweichschaumstoffe, finden beispielsweise folgende Anwendung: Möbelpolsterungen, Textileinlagen, Matratzen, Automobilsitze, Kopfstützen, Armlehnen, Schwämme, Schaumstofffolien zur Verwendung in Automobilteilen wie beispielsweise Dachhimmeln,
20 Türseitenverkleidungen, Sitzauflagen und Bauelementen.

Die erfindungsgemäßen Weichschäume weisen eine Rohdichte gemäß DIN EN ISO 3386-1-98 im Bereich von ≥ 16 bis ≤ 60 kg/m³, bevorzugt ≥ 20 bis ≤ 50 kg/m³ auf.

25 In einer ersten Ausführungsform betrifft die Erfindung somit ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen durch Umsetzung von

Komponente A enthaltend Polyethercarbonatpolyol mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 120 mg KOH/g (Komponente A1),

B gegebenenfalls

30

B1) Katalysatoren, und/oder

B2) Hilfs- und Zusatzstoffen

C Wasser und/oder physikalischen Treibmitteln,

mit

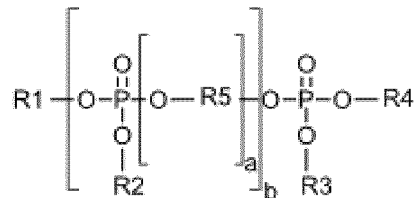
D Di und/oder Polyisocyanaten,

35

wobei die Herstellung bei einer Kennzahl von ≥ 90 bis ≤ 120 erfolgt,

dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung in Gegenwart einer Komponente K erfolgt, wobei Komponente K ausgewählt ist aus einer oder mehreren Verbindungen der Gruppe bestehend aus

- 5 K1 Ester von ein- oder mehrbasigen Carbonsäuren, deren (erste) Dissoziation einen pKs-Wert von 0,5 bis 4,0 aufweist,
- K2 Mono-, Di- und Polysulfonate von mono- und multifunktionellen Alkoholen, und
- K3 eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- 10 K 3.1 Ester der Phosphorsäure, Phosphonsäure, Phosphorigen Säure, Phosphinsäure, Phosponigsäure und Phosphinigsäure, wobei diese Ester jeweils keine P-OH Gruppe enthalten,
- K3.2 oligomere Alkylphosphate der allgemeinen Formel (II),



(II)

wobei

a eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

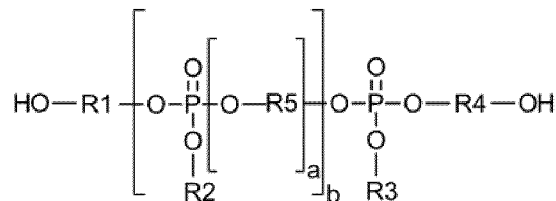
15 b eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

R1, R2, R3, R4 Alkylgruppen mit mindestens einem C-Atom sind, wobei R1, R2, R3, R4 gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind, und

R5 eine lineare Alkylengruppe mit mindestens zwei C-Atomen oder eine verzweigte Alkylengruppe mit mindestens drei C-Atomen ist,

20 und

K3.3 oligomere Alkylphosphate der allgemeinen Formel (III),



(III),

wobei

a eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

25 b eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

R1, R4, R5 lineare Alkylengruppen mit mindestens zwei C-Atomen oder verzweigte Alkylengruppen mit mindestens drei C-Atomen, wobei R1, R4, R5 gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind, und

R2, R3 Alkylgruppen mit mindestens einem C-Atom sind, wobei R2 und R3 gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind,
und wobei Komponente K bevorzugt in einer Menge von $\geq 1,0$ bis $\leq 5,0$ Gew.-Teile, besonders bevorzugt von $\geq 2,0$ bis $\leq 5,0$ Gew.-Teile eingesetzt wird, wobei sich alle
5 Gewichtsteilangaben der Komponente K auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten $A1 + A2 = 100$ Gewichtsteile beziehen.

In einer zweiten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß der ersten Ausführungsform, wobei Komponente A die folgende Zusammensetzung aufweist:

- 10 A1 ≥ 40 bis ≤ 100 Gew.-Teile eines oder mehrerer Polyethercarbonatpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 120 mg KOH/g,
A2 ≤ 60 bis ≥ 0 Gew.-Teile eines oder mehrerer Polyetherpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g und einem Gehalt an Ethylenoxid von ≥ 0 bis ≤ 60 Gew.-%, wobei die Polyetherpolyole A2 frei von
15 Carbonateinheiten sind,
A3 ≤ 20 bis ≥ 0 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Gew.-Teile der Komponenten A1 und A2, eines oder mehrerer Polyetherpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g, und einem Gehalt an Ethylenoxid von > 60 Gew.-%, wobei die Polyetherpolyole A3 frei von Carbonateinheiten sind,
20 A4 ≤ 40 bis ≥ 0 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Gew.-Teile der Komponenten A1 und A2, eines oder mehrerer Polymerpolyole, PHD-Polyole und/oder PIPA-Polyole,
A5 ≤ 40 bis ≥ 0 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Gew.-Teile der Komponenten A1 und A2, Polyole, die nicht unter die Definition der Komponenten A1 bis A4 fallen.
wobei alle Gewichtsteilangaben der Komponenten A1, A2, A3, A4, A5 so normiert sind, dass
25 die Summe der Gewichtsteile $A1 + A2$ in der Zusammensetzung 100 ergibt.

In einer dritten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß der ersten oder zweiten Ausführungsform, wobei Komponente K in einer Menge von $\geq 0,5$ bis $\leq 8,0$ Gew.-Teile, bevorzugt $\geq 1,0$ bis $\leq 5,0$ Gew.-Teile, besonders bevorzugt von $\geq 2,0$ bis $\leq 5,0$ Gew.-Teile
30 eingesetzt wird, wobei sich alle Gewichtsteilangaben der Komponente K auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten $A1 + A2 = 100$ Gewichtsteile beziehen.

In einer vierten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 3, wobei als Komponente B

- 35 B1 Katalysatoren wie

- a) aliphatische tertiäre Amine, cycloaliphatische tertiäre Amine, aliphatische Aminoether, cycloaliphatische Aminoether, aliphatische Amidine, cycloaliphatische Amidine, Harnstoff und Derivate des Harnstoffs und/oder
- b) Zinn(II)-Salze von Carbonsäuren, und
- 5 B2 gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe eingesetzt werden.

In einer fünften Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 3, wobei als Komponente B

- 10 B1 Katalysatoren und
B2 gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe eingesetzt werden,
wobei als Komponente B1
- B1.1 $\geq 0,05$ bis $\leq 1,5$ Gew.-Teilen, bezogen auf die Summe der Gew.-Teile der
15 Komponenten A1 und A2, Harnstoff und/oder Derivate des Harnstoffs und
- B1.2 $\geq 0,03$ bis $\leq 1,5$ Gew.-Teilen, bezogen auf die Summe der Gew.-Teile der
Komponenten A1 und A2, anderer Katalysatoren als die der Komponente B1.2,
wobei der Gehalt an aminischen Katalysatoren in der Komponente B1.2 maximal
20 50 Gew.-% bezogen auf Komponente B1 betragen darf,
eingesetzt wird.

In einer sechsten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 2 bis 5, wobei Komponente A frei ist von Komponenten A3 und/oder A4.

- 25 In einer siebten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 6, wobei Komponente A umfasst:
- A1 ≥ 65 bis ≤ 75 Gew.-Teile eines oder mehrerer Polyethercarbonatpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 120 mg KOH/g, und
- A2 ≤ 35 bis ≥ 25 Gew.-Teile eines oder mehrerer Polyetherpolyole mit einer Hydroxylzahl
30 gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g und einem Gehalt an Ethylenoxid von ≥ 0 bis ≤ 60 Gew.-%, wobei die Polyetherpolyole A2 frei von Carbonateinheiten sind.

- In einer achten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß einer der
35 Ausführungsformen 1 bis 7, wobei Komponente A1 ein Polyethercarbonatpolyol umfasst, welches erhältlich ist durch Copolymerisation von Kohlendioxid, einem oder mehreren Alkylenoxiden, in

Gegenwart eines oder mehrerer H-funktioneller Startermoleküle, wobei das Polyethercarbonatpolyol vorzugsweise einen CO₂-Gehalt von 15 bis 25 Gew.-% aufweist.

In einer neunten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 8, wobei Komponente K ausgewählt ist aus einer oder mehrerer Verbindungen der Gruppe bestehend aus

- K1 Methylester der Oxalsäure, Ethylester der Oxalsäure, Methylester der Malonsäure und/oder Ethylester der Malonsäure,
- K2 para-Toluolsulfonsäuremethylester und/oder Gemische von (C₁₀–C₂₁)Alkansulfonsäurephenylestern,
- K3.1 Triester von Phosphorsäure, Tetraester von Pyrophosphorsäure, Tetra- oder Polyester von Polyphosphorsäure und Alkoholen mit 1 bis 30 C-Atomen, wobei diese Ester jeweils keine P-OH Gruppe enthalten, oder alkoxylierte Phosphorsäure,
- K3.2 oligomere Alkylphosphate der allgemeinen Formel (II), wobei
- a eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,
- b eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,
- R₁, R₂, R₃, R₄ C₁ bis C₆-Alkyl sind, wobei R₁, R₂, R₃, R₄ gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind, und
- R₅ eine lineare Alkylengruppe mit zwei bis zehn C-Atomen oder eine verzweigte Alkylengruppe mit drei bis zehn C-Atomen ist,
- K3.3 oligomere Alkylphosphate der allgemeinen Formel (III), wobei
- a eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,
- b eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,
- R₁, R₄, R₅ lineare Alkylengruppen mit zwei bis zehn C-Atomen oder verzweigte Alkylengruppen mit drei bis zehn C-Atomen sind, wobei R₁, R₄, R₅ gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind, und
- R₂, R₃ C₁ bis C₆-Alkyl sind, wobei R₂ und R₃ gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind.

In einer zehnten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 8, wobei

- K3.1 ausgewählt ist aus einer oder mehreren Verbindungen der Gruppe bestehend aus Phosphorsäuretrimethylester, Phosphorsäuretriethylester, Phosphorsäuretriisopropylester, Phosphorsäuretributylester, Phosphorsäuretriocylester, Phosphorsäuretris(2-ethylhexyl)ester, Phosphorsäuretris-(2-butoxyethyl)ester, Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (TCPP), Phosphorsäure-cyclopropylmethyl-diethylester, Phosphorsäure-diethyl-3-butenylester, Phosphorsäuretriphenylester,

Phosphorsäuretrikresylester und einem Umsatzprodukt von Phosphorsäure mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid.

- In einer elften Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 10, wobei eine Komponente B eingesetzt wird, die mindestens ein Zinn(II)-Salz der Formel (IX)



enthält, wobei x eine ganze Zahl von 8 bis 24, bevorzugt 10 bis 20, besonders bevorzugt von 12 bis 18 bedeutet.

- 10 In einer zwölften Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 11, wobei in Komponente C 2,4- und/oder 2,6-TDI als Isocyanatkomponente eingesetzt wird

In einer dreizehnten Ausführungsform betrifft die Erfindung Polyurethanschaumstoffe, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 12.

- 15 In einer vierzehnten Ausführungsform betrifft die Erfindung Polyurethanschaumstoffe gemäß der dreizehnten Ausführungsform, wobei es sich um Polyurethan-Weichschaumstoffe handelt.

In einer fünfzehnten Ausführungsform betrifft die Erfindung die Verwendung der Polyurethanschaumstoffe gemäß den Ausführungsformen 13 oder 14 zur Herstellung von Möbelpolsterungen, Textileinlagen, Matratzen, Automobilsitze, Kopfstützen, Armlehnen,

- 20 Schwämme, Schaumstofffolien zur Verwendung in Automobilteilen wie beispielsweise Dachhimmeln, Türseitenverkleidungen, Sitzauflagen und Bauelementen.

Beispiele

Messmethoden:

Experimentell bestimmte OH-Zahlen (Hydroxylzahl) wurden gemäß der Vorschrift der DIN 53240 ermittelt.

- 5 Experimentell bestimmte Säurezahlen wurden gemäß der Vorschrift der DIN 53402 ermittelt.

Emissionsbestimmung: cyclisches Propylencarbonat und Nebenkomponenten:

Headspace-GC und -GC/MS für cyclisches Propylencarbonat in Weichschaumproben:

- Eine auf ca. ± 0.3 mg gewogene Weichschaum-Probe von ca. 100 mg wird in ein 22 ml Headspace-Glasvial gegeben, mit Silicon-Septum sorgfältig verschlossen, und im vorgeheizten Ofen des Headspace-Autosamplers (PerkinElmer Turbomatrix, Seriennr. M41L0505273) 15 min bei 140°C getempert. Anschließend wird der Dampfraum bei einem Druck von 2,35 bar im Helium-Strom in den Injektor-Block des Gaschromatographen (Thermo Scientific, Trace-GC-Ultra, Seriennr. 6201252621) injiziert. Das Injektionsvolumen wird auf zwei gleiche, unpolare Säulen des Typs Rxi-5Sil MS (Restek, 20 m Länge, 0.15 mm Innendurchmesser, 2.0 μ m Schichtdicke) verteilt. Die Ofentemperatur liegt für 2 min bei 45°C und wird mit 12°C / min auf 150°C und 45°C / min auf 310°C gebracht. Die eine Säule führt zum Flammionisationsdetektor (FID). Die andere endet in einem direkt gekoppelten Quadrupol-Massenspektrometer mit 70 eV Elektronenstoß-Ionisation (Thermo Scientific, ISQ-MS, Seriennr. ISQ121046). Das cyclische Propylencarbonat (CAS-Nr. 108-32-7) wird mittels FID-Response quantitativ erfasst und seine Identität durch GC/MS bestätigt.

Beispiel 1

Herstellung der ethoxylierten Phosphorsäure Komponente K3.1-1:

- 290 g Phosphorsäure (85%-ige wässrige Lösung) wurden in einem 2 Liter Druckreaktor vorgelegt und unter Rühren auf 55°C aufgeheizt. Nach fünfmaligem Stickstoff-Vakuum-Austausch zwischen 0,1 und 3,0 bar (absolut) wurde der Druck im Reaktor mittels Stickstoff auf 2,1 bar (absolut) eingestellt. Anschließend wurden 1816 g Ethylenoxid bei 55°C innerhalb von 6,5 Stunden in den Reaktor dosiert. Nach einer Nachreaktionszeit von 3 Stunden bei 55°C wurden leicht flüchtige Anteile bei 90°C unter Vakuum (10 mbar (absolut)) für 30 Minuten abdestilliert und das Reaktionsgemisch dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurde ethoxylierte Phosphorsäure in Polyethylenglykol erhalten mit folgenden Eigenschaften:

OH-Zahl: 353 mg KOH/g

Säurezahl: 0,0 mg KOH/g

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

- A1-1: trifunktionelles Polyethercarbonatpolyol, OH-Zahl 56 mg KOH/g, hergestellt durch Copolymerisation von 80 Gew.-% Propylenoxid und 20 Gew.-% Kohlendioxid mit Glycerin als H-funktioneller Starterverbindung in Gegenwart eines Doppelmetallcyanid-Katalysators.
- 5 A2-1: trifunktionelles Polyetherpolyol auf Basis Glycerin mit Hydroxylzahl 48 mg KOH/g, erhalten durch Copolymerisation von 12 Gew.-% Ethylenoxid mit 88 Gew.-% Propylenoxid.
- B1-1: Niax Catalyst A-1: Handelsprodukt der Firma Momentive Performance Materials GmbH, Leverkusen, Bis[2- (N,N'-dimethylamino)ethyl] -basiert
- 10 B1-2: DABCO T-9, Handelsprodukt der Firma Air Products GmbH, Hamburg, Zinn-(2-ethylhexanoat)
- B1-3: Kosmos EF, Zinn-(II)-ricinoleatzubereitung, Fa. Evonik Nutrition & Care GmbH, Essen
- B2-1: Tegostab BF 2370, Handelsprodukt, Fa. Evonik Nutrition & Care GmbH, Essen
- C-1: Wasser
- 15 D-1: Desmodur T 80, Mischung von 2,4'-Toluylendiisocyanat und 2,6'-Toluylendiisocyanat im Verhältnis 80/20, Covestro AG, Leverkusen
- D-2: Desmodur T 65, Mischung von 2,4'-Toluylendiisocyanat und 2,6'-Toluylendiisocyanat im Verhältnis 65/35, Covestro AG, Leverkusen
- K1-1: Oxalsäurediethylester, Fa. Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München
- 20 K2-1 : para-Toluolsulfonsäuremethylester, Fa. Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München
- K3.1-1: ethoxylierte Phosphorsäure, hergestellt gemäß Beispiel 1
- K3.2-1: Fyrol PNX-LE, oligomeres Alkylphosphat, Fa. ICL-IP Bitterfeld GmbH, Bitterfeld

25 Die in den Tabellen 1 und 2 beschriebenen Polyurethan-Weichschaumstoffe wurden mit einer industrieeüblichen diskontinuierlichen Verschäumenanlage ohne schwimmenden Deckel mit dem Grundriss 1 m x 1 m hergestellt. Die Höhe der Schaumstoffblöcke betrug ca. 80 cm.

Die Vermischung der Komponenten erfolgte mittels eines Rührwerks in einem Metallzylinder, der nach Zugabe des Isocyanats mechanisch aus der Schaumform entfernt wurde.

30 Die Stauchhärte und die Rohdichte der Schaumstoffe wurde gemäß DIN EN ISO 3386-1 bestimmt.

Die Emissionsbestimmung zur Bestimmung des cyclischen Propylencarbonats wurde wie oben angegeben durchgeführt.

Ergebnisse:

Ohne Komponente K zeigte der resultierende Weichschaumstoff eine relativ hohe Emission an cyclischem Propylencarbonat (Vergleichsbeispiel 2), bei Einsatz einer Komponente K wurden niedrigere Werte für cyclisches Propylencarbonat in der Emissionsbestimmung festgestellt. Insbesondere ab einer Menge von 1,0 Gew.-Tle Komponente K, und noch ausgeprägter bei den

5 Versuchen mit 2,0 bzw. 5,0 Gew.Tle. Komponente K wurde eine weitere Erniedrigung der Werte für cyclisches Propylencarbonat in der Emissionsbestimmung festgestellt.

Tabelle 1

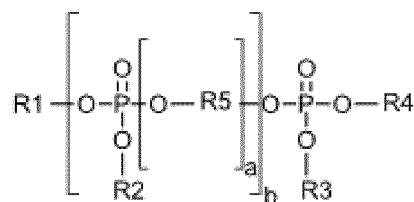
KOMPONENTE \ Beispiel		2 (Vgl.)	3	4	5	6	7
A1-1	[Gew.-Tle.]	70	70	70	70	70	70
A2-1	[Gew.-Tle.]	30	30	30	30	30	30
C-1	[Gew.-Tle.]	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50
B2-1	[Gew.-Tle.]	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
B1-1	[Gew.-Tle.]	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
B1-2	[Gew.-Tle.]	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	-
B1-3	[Gew.-Tle.]	-	-	-	-	-	0,60
K1-1	[Gew.-Tle.]	-	-	2,0	-	-	-
K2-1	[Gew.-Tle.]	-	-	-	2,0	-	-
K3.1-1	[Gew.-Tle.]	-	-	-	-	2,0	2,0
K3.2-1	[Gew.-Tle.]	-	2,0	-	-	-	-
D-1	[Gew.-Tle.]	56,0	56,0	56,0	56,0	57,2	57,2
Kennzahl		108	108	108	108	108	108
Rohdichte	kg m ⁻³	21,6	21,6	21,2	22,3	21,4	21,5
Stauchhärte 40 % Kompression	kPa	4,46	3,93	2,81	3,40	5,31	4,22
cycl. Propylencarbonat	[mg m ⁻³]	130	16	17	6	50	28

Tabelle 2

KOMPONENTE \ Beispiel	8	9	10	11	12	13
A1-1	[Gew.-Tle.] 70	70	70	70	70	70
A2-1	[Gew.-Tle.] 30	30	30	30	30	30
C-1	[Gew.-Tle.] 4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50
B2-1	[Gew.-Tle.] 1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
B1-1	[Gew.-Tle.] 0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
B1-2	[Gew.-Tle.] 0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	-
B1-3	[Gew.-Tle.] -	-	-	-	-	0,60
K2-1	[Gew.-Tle.] -	-	-	-	-	-
K3.1-1	[Gew.-Tle.] -	-	-	-	5,0	-
K3.2-1	[Gew.-Tle.] 0,2	0,5	1,0	5,0	-	2,0
K1-1	[Gew.-Tle.] -	-	-	-	-	-
D-1	[Gew.-Tle.] 56,0	56,0	56,0	56,0	29,4	56,0
D-2					29,4	-
Kennzahl		108	108	108	108	108
Rohdichte	kg m ⁻³ 21,3	21,1	21,1	21,6	22,5	22,1
Stauchhärte 40 % Kompression	kPa 3,89	3,82	3,40	3,86	3,80	3,31
cycl. Propylencarbonat	[mg m ⁻³] 120	110	16	7	4	10

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumstoffen durch Umsetzung von
- 5 Komponente A enthaltend Polyethercarbonatpolyol und mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 120 mg KOH/g (Komponente A1) sowie gegebenenfalls eines oder mehrerer Polyetherpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g und einem Gehalt an Ethylenoxid von ≥ 0 bis ≤ 60 Gew.-% (Komponente A2), wobei die Polyetherpolyole
- 10 A2 frei von Carbonateinheiten sind,
- B gegebenenfalls
- B1) Katalysatoren, und/oder
- B2) Hilfs- und Zusatzstoffen
- C Wasser und/oder physikalischen Treibmitteln,
- 15 mit
- D Di und/oder Polyisocyanaten,
- wobei die Herstellung bei einer Kennzahl von ≥ 90 bis ≤ 120 erfolgt, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung in Gegenwart einer Komponente K erfolgt, wobei Komponente K ausgewählt ist aus einer oder mehreren Verbindungen der Gruppe bestehend aus
- 20 K1 Ester von ein- oder mehrbasigen Carbonsäuren, deren (erste) Dissoziation einen pKs-Wert von 0,5 bis 4,0 aufweist,
- K2 Mono-, Di- und Polysulfonate von mono- und multifunktionellen Alkoholen, und
- K3 eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- 25 K 3.1 Ester der Phosphorsäure, Phosphonsäure, Phosphorigen Säure, Phosphinsäure, Phosphonigsäure und Phosphinigsäure, wobei diese Ester jeweils keine P-OH Gruppe enthalten,
- K3.2 oligomere Alkylphosphate der allgemeinen Formel (II),

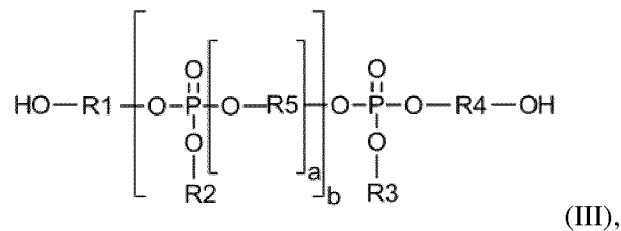


(II)

- 30 wobei
- a eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,
- b eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

R1, R2, R3, R4 Alkylgruppen mit mindestens einem C-Atom sind, wobei R1, R2, R3, R4 gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind, und
 R5 eine lineare Alkylengruppe mit mindestens zwei C-Atomen oder eine verzweigte Alkylengruppe mit mindestens drei C-Atomen ist,
 5 und

K3.3 oligomere Alkylphosphate der allgemeinen Formel (III),



wobei

a eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

10 b eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

R1, R4, R5 lineare Alkylengruppen mit mindestens zwei C-Atomen oder verzweigte Alkylengruppen mit mindestens drei C-Atomen, wobei R1, R4, R5 gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind, und

R2, R3 Alkylgruppen mit mindestens einem C-Atom sind, wobei R2 und R3
 15 gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind,

und wobei Komponente K in einer Menge von $\geq 1,0$ bis $\leq 5,0$ Gew.-Teile eingesetzt wird, wobei sich alle Gewichtsteilangaben der Komponente K auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten $A1 + A2 = 100$ Gewichtsteile beziehen.

20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei Komponente A die folgende Zusammensetzung aufweist:

A1 ≥ 40 bis ≤ 100 Gew.-Teile eines oder mehrerer Polyethercarbonatpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 120 mg KOH/g,

25 A2 ≤ 60 bis ≥ 0 Gew.-Teile eines oder mehrerer Polyetherpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g und einem Gehalt an Ethylenoxid von ≥ 0 bis ≤ 60 Gew.-%, wobei die Polyetherpolyole A2 frei von Carbonateinheiten sind,

30 A3 ≤ 20 bis ≥ 0 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Gew.-Teile der Komponenten A1 und A2, eines oder mehrerer Polyetherpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g, und einem Gehalt an Ethylenoxid von > 60 Gew.-%, wobei die Polyetherpolyole A3 frei von Carbonateinheiten sind,

A4 ≤ 40 bis ≥ 0 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Gew.-Teile der Komponenten A1 und A2, eines oder mehrerer Polymerpolyole, PHD-Polyole und/oder PIPA-Polyole,

- A5 ≤ 40 bis ≥ 0 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Gew.-Teile der Komponenten A1 und A2, Polyole, die nicht unter die Definition der Komponenten A1 bis A4 fallen, wobei alle Gewichtsteilangaben der Komponenten A1, A2, A3, A4, A5 so normiert sind, dass die Summe der Gewichtsteile A1 + A2 in der Zusammensetzung 100 ergibt.
- 5
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei Komponente K in einer Menge von $\geq 2,0$ bis $\leq 5,0$ Gew.-Teile eingesetzt wird, wobei sich alle Gewichtsteilangaben der Komponente K auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A1 + A2 = 100 Gewichtsteile beziehen.
- 10 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei als Komponente B
- B1 Katalysatoren wie
- a) aliphatische tertiäre Amine, cycloaliphatische tertiäre Amine, aliphatische Aminoether, cycloaliphatische Aminoether, aliphatische Amidine, cycloaliphatische Amidine, Harnstoff und Derivate des Harnstoffs und/oder
- 15 b) Zinn(II)-Salze von Carbonsäuren, und
- B2 gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe eingesetzt werden.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei als Komponente B
- 20 B1 Katalysatoren und
- B2 gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe eingesetzt werden,
- wobei als Komponente B1
- B1.1 $\geq 0,05$ bis $\leq 1,5$ Gew.-Teilen, bezogen auf die Summe der Gew.-Teile der
- 25 Komponenten A1 und A2, Harnstoff und/oder Derivate des Harnstoffs und
- B1.2 $\geq 0,03$ bis $\leq 1,5$ Gew.-Teilen, bezogen auf die Summe der Gew.-Teile der Komponenten A1 und A2, anderer Katalysatoren als die der Komponente B1.2, wobei der Gehalt an aminischen Katalysatoren in der Komponente B1.2 maximal 50 Gew.-% bezogen auf Komponente B1 betragen darf,
- 30 eingesetzt wird.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5, wobei Komponente A frei ist von Komponenten A3 und/oder A4.
- 35 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei Komponente A umfasst:
- A1 ≥ 65 bis ≤ 75 Gew.-Teile eines oder mehrerer Polyethercarbonatpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 120 mg KOH/g, und

A2 ≤ 35 bis ≥ 25 Gew.-Teile eines oder mehrerer Polyetherpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 250 mg KOH/g und einem Gehalt an Ethylenoxid von ≥ 0 bis ≤ 60 Gew.-%, wobei die Polyetherpolyole A2 frei von Carbonateinheiten sind.

5

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei Komponente A1 ein Polyethercarbonatpolyol umfasst, welches erhältlich ist durch Copolymerisation von Kohlendioxid, einem oder mehreren Alkylenoxiden, in Gegenwart eines oder mehrerer H-funktionaler Startermoleküle, wobei das Polyethercarbonatpolyol vorzugsweise einen CO₂-Gehalt von 15 bis 25 Gew.-% aufweist.

10

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei Komponente K ausgewählt ist aus einer oder mehrerer Verbindungen der Gruppe bestehend aus

15

K1 Methylester der Oxalsäure, Ethylester der Oxalsäure, Methylester der Malonsäure und/oder Ethylester der Malonsäure,

K2 para-Toluolsulfonsäuremethylester und/oder Gemische von (C₁₀–C₂₁)Alkylsulfonsäurephenylestern,

20

K3.1 Triester von Phosphorsäure, Tetraester von Pyrophosphorsäure, Tetra- oder Polyester von Polyphosphorsäure und Alkoholen mit 1 bis 30 C-Atomen, wobei diese Ester jeweils keine P-OH Gruppe enthalten, oder alkoxylierte Phosphorsäure,

25

K3.2 oligomere Alkylphosphate der allgemeinen Formel (II), wobei
a eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,
b eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,
R₁, R₂, R₃, R₄ C₁ bis C₆-Alkyl sind, wobei R₁, R₂, R₃, R₄ gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind, und
R₅ eine lineare Alkylengruppe mit zwei bis zehn C-Atomen oder eine verzweigte Alkylengruppe mit drei bis zehn C-Atomen ist,

30

K3.3 oligomere Alkylphosphate der allgemeinen Formel (III), wobei
a eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,
b eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,
R₁, R₄, R₅ lineare Alkylengruppen mit zwei bis zehn C-Atomen oder verzweigte Alkylengruppen mit drei bis zehn C-Atomen sind, wobei R₁, R₄, R₅ gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind, und
R₂, R₃ C₁ bis C₆-Alkyl sind, wobei R₂ und R₃ gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind.

35

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei

- K3.1 ausgewählt ist aus einer oder mehreren Verbindungen der Gruppe bestehend aus Phosphorsäuretrimethylester, Phosphorsäuretriethylester, Phosphorsäuretripropylester, Phosphorsäuretributylester, Phosphorsäuretrioctylester, Phosphorsäuretris(2-ethylhexyl)ester, Phosphorsäuretris-(2-butoxyethyl)ester, Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (TCPP), Phosphorsäure-cyclopropylmethyl-diethylester, Phosphorsäure-diethyl-3-butenylester, Phosphorsäuretriphenylester, Phosphorsäuretrikresylester und einem Umsatzprodukt von Phosphorsäure mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid.
- 5
- 10 11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei eine Komponente B eingesetzt wird, die mindestens ein Zinn(II)-Salz der Formel (IX)
- $$\text{Sn}(\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{COO})_2 \quad (\text{IX})$$
- enthält, wobei x eine ganze Zahl von 8 bis 24, bevorzugt 10 bis 20, besonders bevorzugt von 12 bis 18 bedeutet.
- 15 12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei in Komponente C 2,4- und/oder 2,6-TDI als Isocyanatkomponente eingesetzt wird
13. Polyurethanschaumstoffe, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.
14. Polyurethanschaumstoffe gemäß Anspruch 13, wobei es sich um Polyurethan-Weichschaumstoffe handelt.
- 20 15. Verwendung der Polyurethanschaumstoffe gemäß Anspruch 13 oder 14 zur Herstellung von Möbelpolsterungen, Textileinlagen, Matratzen, Automobilsitze, Kopfstützen, Armlehnen, Schwämme, Schaumstofffolien zur Verwendung in Automobilteilen wie beispielsweise Dachhimmeln, Türseitenverkleidungen, Sitzauflagen und Bauelementen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/079817

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
INV.	C08G18/48	C08G18/76	C08G64/18	C08G64/34	C08G65/26
	C08G18/16	C08G18/18	C08G18/24	C08G18/40	C08G18/44
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
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 2015/014732 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 5 February 2015 (2015-02-05) page 1, lines 3-5, 20-21 page 3, lines 4-9 page 28, lines 25-33 examples 27, 31	1-15
X	WO 2015/162125 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 29 October 2015 (2015-10-29) page 1, lines 2-7, 18-22 examples 2, 3	1-15
A	WO 2008/058913 A1 (BASF SE [DE]; MIJOLOVIC DARIJO [DE]; BAUER STEPHAN [DE]; GOETTKE STEPH) 22 May 2008 (2008-05-22) page 1, lines 5-7, 27, 28 page 2, lines 14-21 examples 6-8	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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 6 March 2017	Date of mailing of the international search report 22/03/2017
---	--

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 Bernhardt, Max
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/079817

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015014732 A1	05-02-2015	CN 105637013 A	01-06-2016
		EP 3027673 A1	08-06-2016
		JP 2016525619 A	25-08-2016
		KR 20160040240 A	12-04-2016
		SG 11201600626Y A	30-03-2016
		US 2016208080 A1	21-07-2016
		WO 2015014732 A1	05-02-2015
WO 2015162125 A1	29-10-2015	CA 2946217 A1	29-10-2015
		CN 106232670 A	14-12-2016
		EP 3134449 A1	01-03-2017
		US 2017044341 A1	16-02-2017
		WO 2015162125 A1	29-10-2015
WO 2008058913 A1	22-05-2008	AT 514726 T	15-07-2011
		CN 101535364 A	16-09-2009
		DK 2091990 T3	26-09-2011
		EP 2091990 A1	26-08-2009
		ES 2366931 T3	26-10-2011
		JP 5653620 B2	14-01-2015
		JP 2010509479 A	25-03-2010
		KR 20090088377 A	19-08-2009
		US 2009306239 A1	10-12-2009
		WO 2008058913 A1	22-05-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/079817

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/48 C08G18/76 C08G64/18 C08G64/34 C08G65/26 C08G18/16 C08G18/18 C08G18/24 C08G18/40 C08G18/44 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC					
B. RECHERCHIERTER 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 2015/014732 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 5. Februar 2015 (2015-02-05) Seite 1, Zeilen 3-5, 20-21 Seite 3, Zeilen 4-9 Seite 28, Zeilen 25-33 Beispiele 27, 31 -----				1-15
X	WO 2015/162125 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 29. Oktober 2015 (2015-10-29) Seite 1, Zeilen 2-7, 18-22 Beispiele 2, 3 -----				1-15
A	WO 2008/058913 A1 (BASF SE [DE]; MIJOLOVIC DARIJO [DE]; BAUER STEPHAN [DE]; GOETTKE STEPH) 22. Mai 2008 (2008-05-22) Seite 1, Zeilen 5-7, 27, 28 Seite 2, Zeilen 14-21 Beispiele 6-8 -----				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		
6. März 2017			22/03/2017		
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 Bernhardt, Max		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/079817

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2015014732 A1	05-02-2015	CN 105637013 A	01-06-2016
		EP 3027673 A1	08-06-2016
		JP 2016525619 A	25-08-2016
		KR 20160040240 A	12-04-2016
		SG 11201600626Y A	30-03-2016
		US 2016208080 A1	21-07-2016
		WO 2015014732 A1	05-02-2015
WO 2015162125 A1	29-10-2015	CA 2946217 A1	29-10-2015
		CN 106232670 A	14-12-2016
		EP 3134449 A1	01-03-2017
		US 2017044341 A1	16-02-2017
		WO 2015162125 A1	29-10-2015
WO 2008058913 A1	22-05-2008	AT 514726 T	15-07-2011
		CN 101535364 A	16-09-2009
		DK 2091990 T3	26-09-2011
		EP 2091990 A1	26-08-2009
		ES 2366931 T3	26-10-2011
		JP 5653620 B2	14-01-2015
		JP 2010509479 A	25-03-2010
		KR 20090088377 A	19-08-2009
		US 2009306239 A1	10-12-2009
		WO 2008058913 A1	22-05-2008