(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
31. Mai 2012 (31.05.2012)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/069385 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 18/36 (2006.01) *C08G 18/80* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/070479

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. November 2011 (18.11.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10192093.2 22. November 2010 (22.11.2010) EP

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **HAHN, Norbert** [DE/DE]; Hüchelner Strasse 105, 50226 Frechen (DE). **MEYER-AHRENS, Sven** [DE/DE]; Alfred-Kubin-Str. 7, 51375 Leverkusen (DE). **JACOBS, Gundolf** [DE/DE]; Im Pannenhack 15, 51503 Rösrath (DE). **DOHMEN, Bernd** [DE/DE]; Neustrasse 3, 40789 Monheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLEXIBLE POLYURETHANE FOAMS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHANWEICHSCHAUMSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing flexible polyurethane foams, wherein an isocyanate component (component B) containing fatty acid derivatives which contain hydroxyl groups is used as the starting substance. In accordance with DIN EN ISO 3386-1-98, the flexible polyurethane foams according to the invention have a bulk density ranging from ≥ 10 kg/m^3 to ≤ 150 kg/m^3, preferably from ≥ 20 kg/m^3 to ≤ 70 kg/m^3, and in general, the compressive strength thereof ranges from ≥ 0.5 kPa to ≤ 20 kPa (at 40% deformation and fourth cycle) in accordance with DIN EN ISO 3386-1-98. The invention further relates to an NCO-terminated prepolymer containing urethane groups, which can be obtained by reacting one or more polyisocyanates (B1) with one or more fatty acid derivatives (B2) containing hydroxyl groups.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen, wobei als Ausgangsstoff eine Isocyanatkomponente (Komponente B) eingesetzt wird, die hydroxylgruppenhaltige Fettsäurederivate enthält. Die erfindungsgemässen Polyurethanweichschaumstoffe weisen eine Rohdichte gemäss DIN EN ISO 3386-1-98 im Bereich von ≥ 10 kg/m3 bis ≤ 150 kg/m^3, vorzugsweise von ≥ 20 kg/m^3 bis ≤ 70 kg/m^3 auf und im allgemeinen liegt deren Stauchhärte gemäss DIN EN ISO 3386-1-98 im Bereich von ≥ 0,5 kPa bis ≤ 20 kPa (bei 40% Verformung und 4. Zyklus). Gegenstand der Erfindung ist auch ein NCO-terminiertes urethangruppenhaltiges Prepolymer erhältlich durch Umsetzung von ein oder mehreren Polyisocyanate (Bl) mit ein oder mehreren hydroxylgruppenhaltigen Fettsäurederivaten (B2).

WO 2012/069385 A1

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen, wobei als Ausgangsstoff eine Isocyanatkomponente (Komponente B) eingesetzt wird, die hydroxylgruppenhaltige Fettsäurederivate enthält. Die erfindungsgemäßen Polyurethanweichschaumstoffe weisen eine Rohdichte gemäß DIN EN ISO 3386-1-98 im Bereich von $\geq$ 10 kg/m^3 bis $\leq$ 150 kg/m^3, vorzugsweise von $\geq$ 20 kg/m^3 bis $\leq$ 70 kg/m^3 auf und im allgemeinen liegt deren Stauchhärte gemäß DIN EN ISO 3386-1-98 im Bereich von $\geq$ 0,5 kPa bis $\leq$ 20 kPa (bei 40% Verformung und 4. Zyklus).

Gegenwärtig werden im technischen Maßstab bei der Synthese eines Polyricinolats aus Ricinolsäure und einem niedermolekularen Polyol Kesselstandzeiten von teilweise mehr als 80 Stunden benötigt, um ein Produkt mit einer Säurezahl von weniger als 5 mg KOH/g und einer Hydroxylzahl im Bereich von 30 bis 80 mg KOH/g zu erhalten. Eine Herstellung von Polyricinolsäureestern wird beispielsweise in EP 0 180 749 A1 beschrieben. Diese Patentanmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls mikrozellulären, elastomeren Formkörpern mit selbsttragenden Eigenschaften. Hierbei wird in geschlossenen Formen ein Reaktionsgemisch aus organischen Polyisocyanaten und Lösungen von Kettenverlängerungsmitteln des Molekulargewichtsbereichs von 62 bis 400 in höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen des Molekulargewichtsbereichs von 1800 bis 12000 unter Mitwirkung von Katalysatoren, inneren Formtrennmitteln und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen umgesetzt. Hier behandelte innere Formtrennmittel sind Estergruppen aufweisende Kondensationsprodukte des Molekulargewichtsbereichs von 900 bis 4500, einer Säurezahl von weniger als 5 mg KOH/g und einer Hydroxylzahl von 12,5 bis 125 mg KOH/g aus 3 bis 15 Mol Ricinolsäure und einem Mol eines ein- oder mehrwertigen Alkohols des Molekulargewichtbereichs von 32 bis 400 oder insgesamt einem Mol eines Gemischs mehrerer derartiger Alkohole.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen bereitzustellen, wobei ein auf nachwachsenden Rohstoffen basierendes Polyetherpolyol eingesetzt wird und wobei die Polyolkomponente phasenstabil sein soll. Vorzugsweise soll der Polyurethanweichschaumstoff unmittelbar nach der Herstellung eine gute Weiterreißfestigkeit („green strength“) aufweisen.

Überraschend wurde gefunden, dass die zuvor genannte Aufgabe gelöst wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen mit einer Rohdichte gemäß DIN EN ISO 3386-1-

98 im Bereich von ≥ 10 kg/m^3 bis ≤ 150 kg/m^3, vorzugsweise von ≥ 20 kg/m^3 bis ≤ 70 kg/m^3 und einer Stauchhärte gemäß DIN EN ISO 3386-1-98 im Bereich von ≥ 0,5 kPa bis ≤ 20 kPa (bei 40% Verformung und 4. Zyklus) durch Umsetzung von

Komponente A (Polyolformulierung) enthaltend

A1 100 Gew.-Teile konventionelles Polyetherpolyol,

A2 0,5 bis 25 Gew.-Teile, bevorzugt 2 bis 5 Gew.-Teile (bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente A1) Wasser und/oder physikalische Treibmittel,

A3 0,05 bis 10 Gew.-Teile, bevorzugt 0,2 bis 4 Gew.-Teile (bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente A1) Hilfs- und Zusatzstoffe wie

a) Katalysatoren,

b) oberflächenaktive Zusatzstoffe,

c) Pigmente oder Flammschutzmittel,

A4 0 bis 10 Gew.-Teile, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-Teile (bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente A1) gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen aufweisenden Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 62 – 399,

mit Komponente B enthaltend ein oder mehrere Polyisocyanate (B1) und ein oder mehrere hydroxylgruppenhaltige Fettsäurederivate (B2),

wobei die Herstellung bei einer Kennzahl von 50 bis 250, bevorzugt 70 bis 130, besonders bevorzugt 75 bis 115 erfolgt.

Komponente A (Polyolformulierung)

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass die Polyolformulierung frei ist von hydroxylgruppenhaltigen Fettsäurederivaten. Die einzelnen Komponenten A1 bis A4 der Polyolformulierung werden nachfolgend erläutert.

Komponente A1

Ausgangskomponenten gemäß Komponente A1 sind konventionelle Polyetherpolyole. Unter konventionellen Polyetherpolyolen im Sinne der Erfindung werden Verbindungen bezeichnet, die Alkylenoxidadditionsprodukte von Starterverbindungen mit zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen, also Polyetherpolyole mit einer Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 von ≥ 15 mg KOH/g bis ≤ 80 mg KOH/g, vorzugweise von ≥ 20 mg KOH/g bis ≤ 60 mg KOH/g sind.

Für die konventionellen Polyetherpolyole eingesetzte Starterverbindungen mit zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen weisen meist Funktionalitäten von 2 bis 6 auf, vorzugsweise von 3, und vorzugsweise sind die Starterverbindungen hydroxyfunktionell. Beispiele für hydroxyfunktionelle

Starterverbindungen sind Propylenglykol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Hexandiol, Pentandiol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, 1,12-Dodecandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Triethanolamin, Pentaerythrit, Sorbitol, Saccharose, Hydrochinon, Brenzcatechin, Resorcin, Bisphenol F, Bisphenol A, 1,3,5-Trihydroxybenzol, methylolgruppenhaltige Kondensate aus Formaldehyd und Phenol oder Melamin oder Harnstoff,. Vorzugsweise wird als Starterverbindung Glycerin und/oder Trimethylolpropan eingesetzt.

Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid bzw. 2,3-Butylenoxid und Styroloxid. Bevorzugt werden Propylenoxid und Ethylenoxid dem Reaktionsgemisch einzeln, im Gemisch oder nacheinander zugeführt. Werden die Alkylenoxide nacheinander dosiert, so enthalten die hergestellten Produkte Polyetherketten mit Blockstrukturen. Produkte mit Ethylenoxidendblöcken sind beispielsweise durch erhöhte Konzentrationen an primären Endgruppen gekennzeichnet, welche den Systemen eine vorteilhafte Isocyanatreaktivität verleihen.

Komponente A2

Als Komponente A2 werden Wasser und/oder physikalische Treibmittel eingesetzt. Als physikalische Treibmittel werden beispielsweise Kohlendioxid und/oder leicht flüchtige organische Substanzen als Treibmittel eingesetzt.

Komponente A3

Als Komponente A3 werden Hilfs- und Zusatzstoffe verwendet wie

a) Katalysatoren (Aktivatoren),
b) oberflächenaktive Zusatzstoffe (Tenside), wie Emulgatoren und Schaumstabilisatoren insbesodere solche mit niedriger Emission wie beispielsweise Produkte der Tegostab® LF-Serie,
c) Additive wie Reaktionsverzögerer (z.B. sauer reagierende Stoffe wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide), Zellregler (wie beispielsweise Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane), Pigmente, Farbstoffe, Flammschutzmittel, (wie beispielsweise Trikresylphosphat), Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, 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 Zusatzstoffe 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.

Als Katalysatoren werden bevorzugt aliphatische tertiäre Amine (beispielsweise Trimethylamin, Tetramethylbutandiamin), cycloaliphatische tertiäre Amine (beispielsweise 1,4-Diaza(2,2,2)bicyclooctan), aliphatische Aminoether (beispielsweise Dimethylaminoethylether und N,N,N-Trimethyl-N-hydroxyethyl-bisaminoethylether), cycloaliphatische Aminoether (beispielsweise N-Ethylmorpholin), aliphatische Amidine, cycloaliphatische Amidine, Harnstoff, Derivate des Harnstoffs (wie beispielsweise Aminoalkylharnstoffe, siehe zum Beispiel EP-A 0 176 013, insbesondere (3-Dimethylaminopropylamin)-harnstoff) und Zinn-Katalysatoren (wie beispielsweise Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat, Zinnoctoat).

Als Katalysatoren werden besonders bevorzugt

α) Harnstoff, Derivate des Harnstoffs und/oder

β) Amine und Aminoether, welche jeweils eine funktionelle Gruppe enthalten, die mit dem Isocyanat chemisch reagiert. Vorzugsweise ist die funktionelle Gruppe eine Hydroxyl-Gruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe. Diese besonders bevorzugten Katalysatoren haben den Vorteil, dass diese ein stark reduziertes Migrations- und Emissionsverhalten aufweisen.

Als Beispiele für besonders bevorzugte Katalysatoren seien genannt: (3-Dimethylaminopropylamin)-Harnstoff, 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol, N,N-Bis(3-dimethylaminopropyl)-N-isopropanolamin, N,N,N-Trimethyl-N-hydroxyethyl-bisaminoethylether und 3-Dimethylaminopropylamin.

Komponente A4

Gegebenenfalls werden als Komponente A4 Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 32 bis 399 eingesetzt. Hierunter sind Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Thiolgruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen zu verstehen, vorzugsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die als Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel dienen. Diese Verbindungen weisen in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4, gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome auf. Beispielsweise können als Komponente A4 Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Sorbit und/oder Glycerin eingesetzt werden. Weitere Beispiele für Verbindungen gemäß Komponente A4 werden in EP-A 0 007 502, Seiten 16 - 17, beschrieben.

Komponente B

Komponente B im erfindungsgemäßen Sinne ist ein NCO-terminiertes urethangruppenhaltiges Prepolymer erhältlich durch Umsetzung von ein oder mehreren Polyisocyanate (B1) mit ein oder mehreren hydroxylgruppenhaltige Fettsäurederivate (B2). Das urethangruppenhaltiges Prepolymer gemäß Komponente B weist bevorzugt einen NCO-Gehalt von 5 bis 31 Gew.-%, besonders bevorzugt von 12 bis 30 Gew.-%, höchst bevorzugt von 15 bis 29 Gew.-% auf.

Bevorzugt werden dabei Komponente B1 und B2 zur Reaktion gebracht nach den dem Fachmann an sich bekannten Methoden. Beispielsweise können die Komponenten B1 und B2 bei einer Temperatur von 20 bis 80°C vermischt werden, wobei sich das urethangruppenhaltige Prepolymer bildet. Im allgemeinen ist die Reaktion der Komponente B1 und B2 nach 30 min bis 24 h abgeschlossen unter Bildung des NCO-terminierten urethangruppenhaltigen Prepolymers. Gegebenenfalls können dem Fachmann bekannte Aktivatoren zur Herstellung des NCO-terminierten urethangruppenhaltigen Prepolymers eingesetzt werden.

Komponente B1

Geeignete 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 (I)

$$Q(NCO)_n , \qquad (I)$$

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, z.B. 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 mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'- und 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenyl-polymethylenpolyisocyanat („Mehrkern-MDI“) eingesetzt, besonders bevorzugt wird als Polyisocyanat eine Mischung enthaltend 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanat und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat eingesetzt.

Komponente B2

Unter hydroxylgruppenhaltige Fettsäurederivate im erfindungsgemäßen Sinne werden beispielsweise hydroxylgruppenhaltige Fettsäuren, hydroxylgruppenhaltige Fettsäureester (wie beispielsweise hydroxylgruppenhaltige Fettsäuretriglyceride oder hydroxylgruppenhaltige Fettsäurediglyceride), und Ester von Fettsäuren mit einer Alkoholkomponente, welche ein- und/oder mehrwertige Alkohole mit einer Molekülmasse von ≥ 32 g/mol bis $\leq$ 400 g/mol umfasst, verstanden. Hydroxylgruppenhaltige Fettsäuren sind beispielsweise Ricinusöl, hydroxylgruppenhaltige Fettsäuretriglyceride sind beispielsweise Rizinusöl und Lesquerellaöl.. Als Hydroxylgruppenhaltige Fettsäuren können beispielsweise auch ringgeöffnete epoxidierte oder oxidierte Fettsäuren eingesetzt werden. Ferner können als hydroxylgruppenhaltige Fettsäurederivate auch hydroxylierte Fettsäureverbindungen auf der Basis von Rapsöl, Sojaöl, Rüböl, Olivenöl und/oder Sonnenblumenöl und/oder solche auf der Basis von Öl- und/oder Linolsäure eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als hydroxylgruppenhaltiges Fettsäurederivat mindestens ein Polyricinolsäureester eingesetzt.

Die Polyricinolsäureester sind erhältlich durch Reaktion von Ricinolsäure mit einer Alkoholkomponente, welche ein- und/oder mehrwertige Alkohole mit einer Molekülmasse von ≥ 32 g/mol bis ≤ 400 g/mol umfasst und wobei die Reaktion zumindest teilweise in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird.

Polyricinolsäureester können beispielsweise durch Polykondensation der Ricinolsäure und ein- oder mehrwertigen Alkohole erhalten werden, wobei die Polykondensation vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators erfolgt. Im Verfahren zur Herstellung der Polyricinolsäureester liegt die Menge des Katalysators, bezogen auf die Gesamtmasse der Ricinolsäure und der Alkoholkomponente, beispielsweise in einem Bereich von ≥ 10 ppm bis ≤ 100 ppm. Die eingesetzten Polyricinolsäureester weisen bevorzugt eine Säurezahl von weniger als 25 mg KOH/g, besonders bevorzugt von weniger als 5 mg KOH/g auf. Dies kann dadurch erreicht werden, indem die Polykondensation beendet wird, wenn die Säurezahl des erhaltenen Reaktionsproduktes weniger als 25 mg KOH/g, bevorzugt weniger als 5 mg KOH/g beträgt. Die eingesetzten Polyricinolsäureester weisen vorzugsweise eine Hydroxylzahl von ≥ 30 mg KOH/g bis ≤ 80 mg KOH/g auf. Die Hydroxylzahl lässt sich gemäß DIN 53240 bestimmen und kann auch ≥ 40 mg KOH/g bis ≤ 60 mg KOH/g oder ≥ 45 mg KOH/g bis ≤ 50 mg KOH/g betragen.

Geeignete ein- oder mehrwertige Alkohole können, ohne hierauf beschränkt zu sein, Alkanole, Cycloalkanole und/oder Polyetheralkohole sein. Beispiele sind n-Hexanol, n-Dodecanol, n-Octadecanol, Cyclohexanol, 1,4-Dihydroxycyclohexan, 1,3-Propandiol, 2-Methylpropandiol-1,3, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Sorbit, Pentaerythrit, Glucose, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Dibutylenglykol, Tripropylenglykol, Glycerin und/oder Trimethylolpropan. Bevorzugt sind hierbei 1,3-Propandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, und/oder Trimethylolpropan. Die genannten Alkohole weisen Siedepunkte auf, bei denen ein Austragen zusammen mit Reaktionswasser vermieden werden kann und neigen bei den üblichen Reaktionstemperaturen auch nicht zu unerwünschten Nebenreaktionen.

Für die Polykondensation geeignete Katalysatoren beziehungsweise Katalysatorvorstufen können Lewis- oder Brönstedt-Säuren wie zum Beispiel Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Zinn(II)-Salze oder Titan(IV)-Verbindungen wie Titantetrabutylat oder Titan(IV)alkoholate. Zur Berechnung des

Katalysatorgehalts wird im Fall von Brönstedt-Säuren von der Neutralverbindung ausgegangen. Zum Beispiel wird bei Schwefelsäure das Molekül H_2SO_4 zugrunde gelegt. Ist der Katalysator eine Lewis-Säure, so wird die katalytisch aktive kationische Spezies herangezogen. Beispielsweise würde im Fall von Zinn(II)-Salzen unabhängig von dem jeweiligen Gegenion nur das Sn^{2+}-Kation oder im Fall von Titan(IV)-Verbindungen nur das Ti^{4+}-Kation berücksichtig werden. Diese Herangehensweise ist vorteilhaft, da der Gehalt an metallischen Spezies mittels Atomabsorptions-(AAS-)Spektroskopie bestimmt werden kann, ohne das jeweilige Gegenion kennen zu müssen. Das Verfahren umfasst bevorzugt als Katalysator Zinn(II)-Salze. Besonders bevorzugt ist hierbei Zinn(II)-Chlorid. Es hat sich herausgestellt, dass Zinn(II)-Salze in einer nachfolgenden Umsetzung des Polyricinolsäureesters zu urethangruppenhaltigen Prepolymeren nicht stören und daher besonders vorteilhaft sind.

Der Anteil des Katalysators für die Polykondensation kann, bezogen auf die Gesamtmasse der Ricinolsäure und der Alkoholkomponente, auch in einem Bereich von $\geq$ 20 ppm bis $\leq$ 80 ppm, bevorzugt von $\geq$ 40 ppm bis $\leq$ 60 ppm liegen.

Die Polykondensation kann bei verringertem Druck und erhöhter Temperatur bei gleichzeitigem Abdestillieren des bei der Kondensationsreaktion entstehenden Wassers durchgeführt werden. Ebenso kann sie nach dem Azeotrop-Verfahren in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels wie Toluol als Schleppmittel oder nach dem Trägergas-Verfahren, also durch Austreiben des entstehenden Wassers mit einem inerten Gas wie Stickstoff oder Kohlendioxid erfolgen. Die Reaktionstemperatur bei der Polykondensation beträgt bevorzugt $\geq$ 150 °C bis $\leq$ 250 °C. Die Temperatur kann auch in einem Bereich von $\geq$ 180 °C bis $\leq$ 230 °C und mehr bevorzugt $\geq$ 190 °C bis $\leq$ 210 °C liegen. Diese Temperaturbereiche stellen eine gute Abwägung zwischen der gewünschten Reaktionsgeschwindigkeit und möglichen unerwünschten Nebenreaktionen wie beispielsweise der Wassereliminierung an der OH-Gruppe der Ricinolsäure dar.

Die Reaktion wird vorzugsweise dann beendet, wenn die Säurezahl des erhaltenen Reaktionsproduktes weniger als 25 mg KOH/g, vorzugsweise weniger als 5 mg KOH/g beträgt. Dieser Wert kann nach DIN 53402 bestimmt und während der Reaktion beispielsweise durch Probenentnahme ermittelt werden. Das Beenden der Reaktion kann im einfachsten Falle durch Abkühlen des Reaktionsansatzes, beispielsweise auf eine Temperatur < 50°C, erfolgen.

Das molare Verhältnis von Ricinolsäure und der Alkoholkomponente liegt vorzugsweise in einem Bereich von ≥ 3:1 bis ≤ 10:1. Besonders bevorzugt beträgt dieses Verhältnis ≥ 4:1 bis ≤ 8:1 und mehr bevorzugt ≥ 5:1 bis ≤ 7:1.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung der Polyricinolsäureester werden zunächst Ricinolsäure und die Alkoholkomponente ohne Katalysator zur Reaktion gebracht. Der Katalysator wird dann hinzugefügt, wenn die Wasserbildungsreaktion zum Erliegen gekommen ist. Anschließend wird die Reaktion katalysiert weiter durchgeführt. Dass die Reaktion zunächst ohne Katalysator abläuft, bedeutet, dass kein zusätzlicher externer Katalysator eingesetzt wird. Hiervon unberührt bleibt eine Katalyse durch die Bestandteile der Reaktionsmischung Ricinolsäure und ein- oder mehrwertige Alkohole selbst. Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanweichschaumstoffen, wobei der Polyricinolsäureester erhältlich ist durch Polykondensation der Ricinolsäure und der Alkoholkomponente ohne Katalysator bei einer Temperatur von ≥ 150 °C bis ≤ 250 °C bis die Wasserbildungsreaktion zum Erliegen gekommen ist, anschließendes hinzufügen des Katalysators und weitere Polykondensation bei einer Temperatur von ≥ 150 °C bis ≤ 250 °C und Abdestillation des entstehenden Wassers, bis die Säurezahl des Reaktionsgemisches (Polyricinolsäureester) weniger als 25 mg KOH/g, bevorzugt von weniger als 5 mg KOH/g beträgt.

Die Wasserbildung wird als zum Erliegen gekommen angesehen, wenn nach optischer Kontrolle der Reaktion kein Wasser mehr abdestilliert oder wenn mehr als 95% der theoretischen Menge an Wasser der Reaktion entzogen wurden. Dieses lässt sich beispielsweise durch eine entsprechend ausgerüstete Destillationsvorlage, eine Dean-Stark-Apparatur oder durch Gewichtskontrolle des gebildeten Destillates bestimmen. Zur Bestimmung des Endes der Wasserbildung kann auch beispielsweise das Absorptionsverhalten von COOH- und/oder OH-Gruppen im NIR-Bereich spektroskopisch verfolgt werden. Dann kann die Reaktion bis zu vorher ermittelten Absorptionswerten vervollständigt werden.

Dass die Reaktion nach Zugabe des Katalysators katalysiert weiter durchgeführt wird, meint in diesem Zusammenhang die Katalyse durch hinzugefügten externen Katalysator. Gemäß dieser Ausführungsform kann ein hydrolyseanfälliger Katalysator, etwa Titan(IV)-Alkoholate, erst zu einem späten Zeitpunkt, an dem mindestens der Großteil des Reaktionswassers bereits abgetrennt ist, eingesetzt werden. Hierdurch wird die Reaktionszeit nicht negativ beeinflusst, da die Veresterungsreaktion im Anfangsstadium durch die freien COOH-Gruppen der Ricinolsäureeinheiten

autokatalysiert verläuft und Katalysator erst dann eingebracht wird, wenn das Reaktionsgemisch beginnt, an COOH-Gruppen zu verarmen.

Zur Berechnung des Katalysatorgehalts wird im Fall von Brönstedt-Säuren von der Neutralverbindung ausgegangen. Zum Beispiel wird bei Schwefelsäure das Molekül H_2SO_4 zugrunde gelegt. Ist der Katalysator eine Lewis-Säure, so wird die katalytisch aktive kationische Spezies herangezogen. Beispielsweise würde im Fall von Zinn(II)-Salzen unabhängig von dem jeweiligen Gegenion nur das Sn^{2+}-Kation oder im Fall von Ti(IV)-Verbindungen nur das Ti^{4+}-Kation berücksichtig werden. Diese Herangehensweise ist vorteilhaft, da der Gehalt an metallischen Spezies mittels Atomabsorptions- (AAS-)Spektroskopie bestimmt werden kann, ohne das jeweilige Gegenion kennen zu müssen. Die als Komponente B2 eingesetzten Polyricinolsäureester weisen in der Regel einen Katalysatorgehalt von $\geq$ 20 ppm bis $\leq$ 80 ppm, vorzugsweise von $\geq$ 40 ppm bis $\leq$ 60 ppm auf.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist das urethangruppenhaltige Prepolymer gemäß Komponente B einen NCO-Gehalt von 5 bis 31 Gew.-%, besonders bevorzugt von 12 bis 30 Gew.-%, höchst bevorzugt von 15 bis 29 Gew.-% auf und ist erhältlich durch Umsetzung von

B1) Polyisocyanat bestehend aus mindestens einer Komponente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat mit

B2) Polyricinolsäureester erhältlich durch Reaktion von Ricinolsäure mit ein- und/oder mehrwertige Alkoholen mit einer Molekülmasse von $\geq$ 32 g/mol bis $\leq$ 400 g/mol.

Zur Herstellung der Polyurethanweichschaumstoffe werde die Reaktionskomponenten nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren zur Umsetzung gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient, z.B. solcher, die in der EP-A 355 000 beschrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen, die auch erfindungsgemäß in Frage kommen, werden im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1993, z.B. auf den Seiten 139 bis 265, beschrieben.

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

Polyurethanweichschaumstoffe finden beispielsweise folgende Anwendung: Möbelpolsterungen, Textileinlagen, Matratzen, Automobilsitze, Kopfstützen, Armlehnen, Schwämme und Bauelementen.

Die Kennzahl (Index) gibt das prozentuale Verhältnis der tatsächlich eingesetzten Isocyanat-Menge zur stöchiometrischen, d.h. für die Umsetzung der OH-Äquivalente berechnete Menge an Isocyanat-Gruppen (NCO)-Menge an.

Kennzahl = [(Isocyanat-Menge eingesetzt) : (Isocyanat-Menge berechnet)] • 100 (II)

Polyurethanweichschaumstoffe in Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche Polyurethan-Polymere, deren Rohdichte gemäß DIN EN ISO 3386-1-98 im Bereich von $\geq$ 10 kg/m^3 bis $\leq$ 150 kg/m^3, vorzugsweise im Bereich von $\geq$ 20 kg/m^3 bis $\leq$ 70 kg/m^3 liegt und deren Stauchhärte gemäß DIN EN ISO 3386-1-98 im Bereich von $\geq$ 0,5 kPa bis $\leq$ 20 kPa (bei 40% Verformung und 4. Zyklus) liegt.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiele

Die verwendeten Materialien und Abkürzungen haben die folgende Bedeutung:

Ricinolsäure: Oleo Chemie.

Zinn(II)-Chlorid: Aldrich

DABCO® (Triethylendiamin; 2,2,2-Diazabicyclooctan): Aldrich

A1-1: Polyetherpolyol mit einer OH-Zahl von ca. 28 mg KOH/g, hergestellt durch Addition von Propylenoxid und Ethylenoxid im Verhältnis 85 zu 15 unter Verwendung von Glycerin als Starter mit ca. 85 mol% primären OH-Gruppen.

A1-2: Polyetherpolyol mit einer OH-Zahl von ca. 37 mg KOH/g, hergestellt durch Addition von Propylenoxid und Ethylenoxid im Verhältnis 27 zu 73 unter Verwendung von Glycerin als Starter mit ca. 83 mol% primären OH-Gruppen.

A3-1 Tegostab® B 8681, Zubereitung organo-modifizierter Polysiloxane, Firma Evonik Goldschmidt

A3-2 Addocat® 105, Aminkatalysator der Firma Rheinchemie

A3-3 Addocat® 108, Aminkatalysator der Firma Rheinchemie

A3-4 Harnstoff-Lösung (50 Gew.-%ig in Wasser)

A3-5 Tegostab® B 8715LF, Zubereitung organo-modifizierter Polysiloxane, Firma Evonik Goldschmidt

A3-6 Jeffcat® ZR50, Aminkatalysator der Fa. Huntsman Corp. Europe.

A3-7 Dabco® NE300, Aminkatalysator der Fa. Air Products.

A4-1 Glycerin

A4-2 Diethanolamin

B1-1 Mischung enthaltend 57 Gew.-% 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 25 Gew.-% 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 18 Gew.-% Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat („Mehrkern-MDI") mit einem NCO-Gehalt von 32,5 Gewichts-%.

Die Analysen wurden wie folgt durchgeführt:

Dynamische Viskosität: Rheometer MCR 51 der Firma Anton Paar entsprechend DIN 53019.

Hydroxylzahl: anhand der Norm DIN 53240

Säurezahl: anhand der Norm DIN 53402

NCO-Gehalt: anhand der Norm DIN 53185

Die Rohdichte wurde gemäß DIN EN ISO 3386-1-98 bestimmt.

Die Stauchhärte wurde gemäß DIN EN ISO 3386-1-98 (bei 40% Verformung und 4. Zyklus) bestimmt.

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

Die Druckverformungsreste DVR 50% (Ct) und DVR 75% (Ct) wurden bestimmt gemäß DIN EN ISO 1856-2001-03 bei 50% bzw. 75% Verformung.

Herstellung des Polyricinolsäureesters (Polyricinolat) B2-1:

In einen 16000-Liter Rührwerkskessel mit Destillationskolonnen und aufgesetztem Dephlegmator wurden 13000 kg Ricinolsäure und 650 kg Hexandiol eingezogen und unter und Rühren auf 200 °C erhitzt. Während der Aufheizphase wurde Reaktionswasser unter Normaldruck abdestilliert. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde Vakuum angelegt. Der Druck wurde innerhalb einer Stunde auf 20 mbar abgesenkt. Währenddessen wurde die Kopftemperatur mittels Regelung der Dephlegmatortemperatur auf dem Niveau der Wassersiedelinie gehalten. Bei einem Druck von 200 mbar gab man nach 3,5 Stunden 320 g einer 28%-igen Lösung an Zinndichlorid (wasserfrei) in Ethylenglykol zu. Gleichzeitig wurde die Dephlegmatortemperatur auf 60 °C fixiert. Im Verlauf der weiteren Reaktion wurde die Säurezahl verfolgt: Die Säurezahl betrug nach einer Reaktionszeit von insgesamt 24 Stunden 10 mg KOH/g, nach 48 Stunden 5 mg KOH/g, nach 72 Stunden 3,5 mg KOH/g und nach 84 Stunden 3,0 mg KOH/g. Nach 84 Stunden Reaktionszeit wurde der Reaktorinhalt auf 130 °C abgekühlt.

Analyse des resultierenden Polyricinolsäureesters B2-1:

Hydroxylzahl: 37,5 mg KOH/g

Säurezahl: 3,0 mg KOH/g

Viskosität: 850 mPas (25 °C)

Katalysatorkonzentration: 4 ppm Sn im Endprodukt

Herstellung des NCO-terminierten urethangruppenhaltigen Prepolymers B-1:

1350,0 g der Komponente B1-1 wurden mit 133,0 g der Komponente B2-1 2 min mit einem Rührer vermischt und anschließend 24 h bei 25 °C stehen gelassen. Anschließend wurde das resultierende Produkt für 3 min vermischt und der NCO-Gehalt bestimmt.

NCO-Gehalt: 29,35 Gew.-%

Herstellung des NCO-terminierten urethangruppenhaltigen Prepolymers B-2:

1350,0 g der Komponente B1-1 wurden mit 266,1 g der Komponente B2-1 2 min mit einem Rührer vermischt und anschließend 24 h bei 25 °C stehen gelassen. Anschließend wurde das resultierende Produkt für 3 min vermischt und der NCO-Gehalt bestimmt.

NCO-Gehalt: 26,72 Gew.-%

Herstellung des NCO-terminierten urethangruppenhaltigen Prepolymers B-3:

1350,0 g der Komponente B1-1 wurden mit 399,2 g der Komponente B2-1 2 min mit einem Rührer vermischt und anschließend 24 h bei 25 °C stehen gelassen. Anschließend wurde das resultierende Produkt für 3 min vermischt und der NCO-Gehalt bestimmt.

NCO-Gehalt: 24,50 Gew.-%

A) Herstellung von Polyurethan-Weichformschaumstoffen

In für die Herstellung von Polyurethan-Weichformschaumstoffen üblicher Verarbeitungsweise nach dem Einstufenverfahren werden die in den Beispielen der in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführten Einsatzstoffe miteinander zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wird in eine auf 60 °C geheizte Metallform des Volumens 9,7 L eingebracht und nach 5 min entformt. Die Einsatzmenge der Rohstoffe wurde so gewählt, dass eine berechnete Formteildichte von etwa 53 kg/m^3 resultiert. In der Tabelle 1 angegeben ist die tatsächlich erhaltene Formteildichte, welche nach DIN EN ISO 3386-1-98 bestimmt wurde.

Tabelle 1: Herstellung und Beurteilung der Polyurethan-Weichformschaumstoffe

		1 (Vgl.)	2 (Vgl.)	3	4
A1-1	[Gew.-Tle.]	82,78	86,89	91,43	90,96
A1-2	[Gew.-Tle.]	2,37	2,48	2,61	2,76
H_2O	[Gew.-Tle.]	3,03	3,18	3,34	3,53
B2-1	[Gew.-Tle.]	9,46	4,97	-	-
A4-2	[Gew.-Tle.]	0,95	0,99	1,04	1,10
A3-5	[Gew.-Tle.]	0,95	0,99	1,04	1,10
A3-6	[Gew.-Tle.]	0,38	0,40	0,42	0,44
A3-7	[Gew.-Tle.]	0,09	0,10	0,10	0,11
Kennzahl		90	90	90	90
B1-1	[MV]	48,0			
B-1	[MV]		55,4		
B-2	[MV]			63,6	
B-3	[MV]				72,7
GSTR		Schlecht	Mittel	Gut	Gut
Rohdichte	[kg/m³]	54,6	53,7	53,5	52,7
Stauchhärte	[kPa]	5,60	5,18	5,23	4,87
Zugfestigkeit	[kPa]	114	112	108	105
Bruchdehnung	[%]	102	107	104	103
DVR 50%	Ct [%]	6,9	6,4	6,2	5,5
DVR 75%	Ct [%]	8,9	9,0	8,7	7,0

Abkürzungen:

Vgl. = Vergleichsbeispiel;

Gew.-Tle. = Gewichtsteile;

MV = Gewichtsverhältnis der Komponente A zu Komponente B bei der angegeben Kennzahl und bezogen auf 100 Gewichtsteile Komponente A; im Fall der Vergleichsbeispiele 1 und 2 wird die in der Polyolformulierung eingesetzte Komponente B2-1 (Polyricinolsäureester) zu Komponente A und somit auch zu der Summe der Gewichtsteilen der Komponente A hinzugerechnet;

GSTR = Maß für die Weiterreißfestigkeit des Formteils unmittelbar bei der Entformung („green strength"): „gut" = kein Einreißen des Formteils beim Herausnehmen des Formteils aus der Metallform; „mittel" = Störungen an der Oberfläche des Formteils zu erkennen; „schlecht" = Einreißen des Formteils beim Herausnehmen des Formteils aus der Metallform.

Bei der jeweiligen Polyolformulierung der Vergleichsbeispiele 1 und 2 (inklusive der Komponente B1-1 in der Polyolformulierung) wurde eine Phasenseparation beobachtet. Im Falle des Vergleichsbeispiels 1 bildete sich innerhalb von 2 h eine zweite Phase, im Falle des Vergleichsbeispiels 2 bildete sich innerhalb von 3 h eine zweite Phase. Bei der jeweiligen Polyolformulierung der Beispiele 3 und 4 wurde innerhalb eines Beobachtungszeitraums von 24 h keine Phasenseparation beobachtet.

Der erfindungsgemäßen Polyurethan-Weichformschaumstoffe (Beispiele 3 und 4), in dem der Polyricinolsäureester in Form eines Prepolymers verarbeitet wurde, ließen sich Weichformschaumstoffe mit guter Weiterreißfestigkeit der Formteile unmittelbar bei der Entformung herstellen. Dagegen waren die Polyurethan-Weichformschaumstoffe der Vergleichsbeispiele 1 und 2 bei der Entformung empfindlich und rissen ein und zeigten erhebliche Störungen an der Oberfläche.

B) Herstellung von Polyurethan-Weichblockschaumstoffen

In für die Herstellung von Polyurethanschaumstoffen üblicher Verarbeitungsweise nach dem Einstufenverfahren werden die in den Beispielen der in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgeführten Einsatzstoffe miteinander zur Reaktion gebracht.

Tabelle 2: Herstellung und Beurteilung der Polyurethan-Weichblockschaumstoffe

		5	6	7 (Vgl.)	8 (Vgl.)
A1-1	[Gew.-Tle.]	93,6	94,1	85,3	80,5
B2-1	[Gew.-Tle.]	-	-	9,5	14,2
H_2O (zuges.)	[Gew.-Tle.]	3,7	3,4	3,0	3,0
A3-1	[Gew.-Tle.]	0,1	0,1	0,0	0,0
A3-2	[Gew.-Tle.]	0,3	0,3	0,3	0,3
A3-3	[Gew.-Tle.]	0,1	0,1	0,0	0,0
A3-4	[Gew.-Tle.]	1,2	1,1	0,9	0,9
A4-1	[Gew.-Tle.]	0,6	0,5	0,5	0,5
A4-2	[Gew.-Tle.]	0,5	0,5	0,4	0,4
B1-1	MV			59,4	59,5
B-1	MV	94,9			
B-2	MV		81,7		
Kennzahl		100	100	100	100
Startzeit	[s]	18	17	17	18
Steigzeit	[s]	120	115	115	115
Rohdichte	[kg/m³]	45,9	41,9		
Stauchhärte	[kPa]	6,76	6,03		
Zugfestigkeit	[kPa]	102	98		
Bruchdehnung	[%]	107	111		

Abkürzungen:

Vgl. = Vergleichsbeispiel;

Gew.-Tle. = Gewichtsteile;

MV = Gewichtsverhältnis der Komponente A zu Komponente B bei der angegeben Kennzahl und bezogen auf 100 Gewichtsteile Komponente A; im Fall der Vergleichsbeispiele 1 und 2 wird die in der Polyolformulierung eingesetzte Komponente B2-1 (Polyricinolsäureester) zu Komponente A und somit auch zu der Summe der Gewichtsteilen der Komponente A hinzugerechnet;

H_2O (zuges.) = zugesetzte Menge an Wasser; Da Komponente A3-4 (50.-%ige Lösung von Harnstoff in Wasser) auch Wasser enthält, ist die gesamte Menge an Wasser in der Polyolformulierung entsprechend höher.

Die erfindungsgemäßen Polyurethan-Weichblockschaumstoffe (Beispiele 5 und 6), in denen Polyricinolsäureester enthaltend in Komponente B (Prepolymer) eingesetzt wurde, ließen sich problemlos herstellen bei guten mechanischen Eigenschaften.

Bei einer aus den Bestandteilen der Komponente A der Vergleichsbeispiele 7 und 8 (inklusive der Komponente B1-1) hergestellten Mischung (Polyolformulierung) wurde eine Phasenseparation beobachtet. Im Falle des Vergleichsbeispiel 7 und 8 zeigte sich nach 2 h eine Phasenseparation. Bei einer aus den Bestandteilen der Komponente A der Beispiele 5 und 6 hergestellten Mischung (Polyolformulierung) wurde innerhalb eines Beobachtungszeitraums von 24 h keine Phasenseparation beobachtet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen mit einer Rohdichte gemäß DIN EN ISO 3386-1-98 im Bereich von ≥ 10 kg/m^3 bis ≤ 150 kg/m^3 und einer Stauchhärte gemäß DIN EN ISO 3386-1-98 im Bereich von ≥ 0,5 kPa bis ≤ 20 kPa (bei 40% Verformung und 4. Zyklus) durch Umsetzung von

   Komponente A enthaltend

   A1 100 Gew.-Teile konventionelles Polyetherpolyol,

   A2 0,5 bis 25 Gew.-Teile, bevorzugt 2 bis 5 Gew.-Teile (bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente A1) Wasser und/oder physikalische Treibmittel,

   A3 0,05 bis 10 Gew.-Teile, bevorzugt 0,2 bis 4 Gew.-Teile (bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente A1) Hilfs- und Zusatzstoffe wie

   d) Katalysatoren,

   e) oberflächenaktive Zusatzstoffe,

   f) Pigmente oder Flammschutzmittel,

   mit Komponente B enthaltend ein oder mehrere Polyisocyanate (B1) und ein oder mehrere hydroxylgruppenhaltige Fettsäurederivate (B2),

   wobei die Herstellung bei einer Kennzahl von 50 bis 250 erfolgt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Komponente A frei ist von hydroxylgruppenhaltigen Fettsäurederivaten.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei Komponente A zusätzlich

   A4 0 bis 10 Gew.-Teile (bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente A1) gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen aufweisenden Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 62 – 399 enthalten kann.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei als konventionelles Polyetherpolyol A1 ein oder mehrere Alkylenoxidadditionsprodukte von Starterverbindungen mit zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen eingesetzt werden.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei als konventionelles Polyetherpolyol A1 ein oder mehrere Alkylenoxidadditionsprodukte erhältlich durch Umsetzung von mindestens einer Starterverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Propylenglykol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butan-

diol, 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 und methylolgruppenhaltige Kondensate aus Formaldehyd und Phenol, methylolgruppenhaltige Kondensate aus Formaldehyd Melamin, methylolgruppenhaltige Kondensate aus Formaldehyd und Harnstoff, mit

mindestens einem Alkylenoxid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid,. 2,3-Butylenoxid und Styroloxid eingesetzt werden.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei als hydroxylgruppenhaltige Fettsäurederivate (B2) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus hydroxylgruppenhaltige Fettsäuren, hydroxylgruppenhaltige Fettsäureester und Ester von Fettsäuren mit einer Alkoholkomponente, welche ein- und/oder mehrwertige Alkohole mit einer Molekülmasse von ≥ 32 g/mol bis ≤ 400 g/mol umfasst, eingesetzt wird.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei als hydroxylgruppenhaltige Fettsäurederivate (B2) ein oder mehrere Polyricinolsäureester eingesetzt werden.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei der Polyricinolsäureester durch Polykondensation der monomeren Ricinolsäure und ein- oder mehrwertigen Alkohole in Gegenwart mindestens eines Katalysators ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Zinn(II)-Salze und Titan(IV)-Verbindungen erhältlich ist.

9. Verfahren gemäß Anspruch 7 oder 8, wobei die ein- oder mehrwertigen Alkohole ausgewählt sind aus mindestens einem aus der Gruppe bestehend aus n-Hexanol, n-Dodecanol, n-Octadecanol, Cyclohexanol, 1,4-Dihydroxycyclohexan, 1,3-Propandiol, 2-Methylpropandiol-1,3, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Dibutylenglykol, Tripropylenglykol, Glycerin und Trimethylolpropan.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Polyricinolsäureester eine Säurezahl von weniger als 4 mg KOH/g, aufweist.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der Polyricinolsäureester eine eine Hydroxylzahl von ≥ 30 mg KOH/g bis ≤ 80 mg KOH/g aufweist.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei als Komponente B1 mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat eingesetzt wird.

13. Polyurethanweichschaumstoffen mit einer Rohdichte gemäß DIN EN ISO 3386-1-98 im Bereich von $\geq$ 10 kg/m^3 bis $\leq$ 150 kg/m^3 und einer Stauchhärte gemäß DIN EN ISO 3386-1-98 im Bereich von $\geq$ 0,5 kPa bis $\leq$ 20 kPa (bei 40% Verformung und 4. Zyklus) erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.

14. NCO-terminiertes urethangruppenhaltiges Prepolymer erhältlich durch Umsetzung von ein oder mehreren Polyisocyanate (B1) mit ein oder mehreren hydroxylgruppenhaltigen Fettsäurederivaten (B2).

15. NCO-terminiertes urethangruppenhaltigen Prepolymer gemäß Anspruch 14 erhältlich durch Umsetzung von

B1) Polyisocyanat bestehend aus mindestens einer Komponente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat mit

B2) Polyricinolsäureester erhältlich durch Reaktion von Ricinolsäure mit ein- und/oder mehrwertige Alkoholen mit einer Molekülmasse von $\geq$ 32 g/mol bis $\leq$ 400 g/mol.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/070479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G18/36 C08G18/80
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 practical, 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	US 3 362 921 A (ARTHUR EHRLICH ET AL) 9 January 1968 (1968-01-09) example 3	14,15
X	DE 199 47 191 A1 (BASF AG [DE]) 5 April 2001 (2001-04-05) examples 1-2	14
X	EP 0 867 422 A2 (CENTRAL GLASS CO LTD [JP]) 30 September 1998 (1998-09-30) example 1	14
A	US 2002/090488 A1 (KURTH THOMAS M [US] ET AL) 11 July 2002 (2002-07-11) paragraph [0054] examples 30-33,54-56,70,120,122,124 claims 4,14	1-15

-/--

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

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 January 2012	06/02/2012

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bezard, Stéphane

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/070479

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/048927 A1 (UNIV SOUTHERN MISSISSIPPI [US]; RAWLINS JAMES W [US]; MENDON SHARATHKU) 16 April 2009 (2009-04-16) paragraph [0005] example 3; table 2 claim 14 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2011/070479

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3362921 A	09-01-1968	NONE	
DE 19947191 A1	05-04-2001	AT 283881 T	15-12-2004
		DE 19947191 A1	05-04-2001
		EP 1090941 A1	11-04-2001
EP 0867422 A2	30-09-1998	EP 0867422 A2	30-09-1998
		NO 981350 A	28-09-1998
		TW 442448 B	23-06-2001
		US 6176891 B1	23-01-2001
US 2002090488 A1	11-07-2002	NONE	
WO 2009048927 A1	16-04-2009	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/070479

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G18/36 C08G18/80
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 362 921 A (ARTHUR EHRLICH ET AL) 9. Januar 1968 (1968-01-09) Beispiel 3	14,15
X	DE 199 47 191 A1 (BASF AG [DE]) 5. April 2001 (2001-04-05) Beispiele 1-2	14
X	EP 0 867 422 A2 (CENTRAL GLASS CO LTD [JP]) 30. September 1998 (1998-09-30) Beispiel 1	14
A	US 2002/090488 A1 (KURTH THOMAS M [US] ET AL) 11. Juli 2002 (2002-07-11) Absatz [0054] Beispiele 30-33,54-56,70,120,122,124 Ansprüche 4,14	1-15

-/--

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. Januar 2012	06/02/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bezard, Stéphane

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/070479

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2009/048927 A1 (UNIV SOUTHERN MISSISSIPPI [US]; RAWLINS JAMES W [US]; MENDON SHARATHKU) 16. April 2009 (2009-04-16) Absatz [0005] Beispiel 3; Tabelle 2 Anspruch 14 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/070479

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3362921 A	09-01-1968	KEINE	
DE 19947191 A1	05-04-2001	AT 283881 T	15-12-2004
		DE 19947191 A1	05-04-2001
		EP 1090941 A1	11-04-2001
EP 0867422 A2	30-09-1998	EP 0867422 A2	30-09-1998
		NO 981350 A	28-09-1998
		TW 442448 B	23-06-2001
		US 6176891 B1	23-01-2001
US 2002090488 A1	11-07-2002	KEINE	
WO 2009048927 A1	16-04-2009	KEINE	