

(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
02. August 2018 (02.08.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/138047 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/48 (2006.01) *C08K 5/09* (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01) *C08G 18/32* (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/051432

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Januar 2018 (22.01.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
17152745.0 24. Januar 2017 (24.01.2017) EP

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

(72) Erfinder: RUEBBELKE, Melina; Elastogranstraße 60,
49448 Lemförde (DE).

(74) Anwalt: BASF IP ASSOCIATION; BASF SE, G-FLP -
C006, 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, 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.

(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:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: PHASE-STABLE POLYOL COMPONENT FOR PRODUCING POLYURETHANE MOULDED PARTS

(54) Bezeichnung: PHASENSTABILE POLYOLKOMPONENTE ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHANFORMTEILEN

(57) Abstract: The invention relates to a phase-stable polyol component for producing polyurethane moulded parts, comprising: (a) compounds with hydrogen atoms that are reactive to isocyanate, including (a1) at least one amine-started propylene oxide having a nominal functionality of 3 to 6 and a hydroxyl number of 400 to 900 mg KOH/g, (a2) at least one alkylene oxide with a nominal functionality of 2 to 4 and a hydroxyl number of 20 to 1200 mg KOH/g and an ethylene oxide group content of less than 40% in relation to the total weight of alkylene oxide units in the component (a2), wherein the alkylene oxides (a1) and (a2) are different, and/or an at least trifunctional alcohol with a hydroxyl number greater than 1200 mg KOH/g; (b) internal separation means, selected from saturated or unsaturated, aliphatic or cycloaliphatic carboxylic acids with at least 8 C-atoms and the salts thereof; (c) blowing agent, containing water; (d) at least one tertiary amine catalyst; and (e) optionally other auxiliary and additional agents. The invention also relates to a method for producing polyurethane moulded parts in which a polyol component according to the invention is mixed with an isocyanate component, containing di- and/or polyisocyanate to form a reaction mixture, introduced into a moulding tool, and cured to form the polyurethane moulded part.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine phasenstabile Polyolkomponente zur Herstellung von Polyurethanformteilen, enthaltend (a) Verbindungen mit gegenüber Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen, umfassend (a1) mindestens ein amingestartetes Propylenoxid mit einer nominalen Funktionalität von 3 bis 6 und einer Hydroxylzahl von 400 bis 900 mg KOH/g, (a2) mindestens ein Alkylenoxid mit einer nominalen Funktionalität von 2 bis 4 und einer Hydroxylzahl von 20 bis 1200 mg KOH/g und einen Gehalt an Ethylenoxidgruppen von weniger als 40%, bezogen auf das Gesamtgewicht an Alkylenoxideinheiten in der Komponente (a2), wobei die Alkylenoxide (a1) und (a2) verschieden sind, und/oder einem mindesten trifunktionellen Alkohol mit einer Hydroxylzahl von größer als 1200 mg KOH/g, (b) internes Trennmittel, ausgewählt aus gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Carbonsäuren mit mindestens 8 C-Atomen sowie deren Salze, (c) Treibmittel, enthaltend Wasser, (d) mindestens einen tertiären Aminkatalysator sowie (e) gegebenenfalls sonstigen Hilfs- und Zusatzmittel. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanformteilen indem eine erfindungsgemäße Polyolkomponente mit einer Isocyanatkomponente, enthaltend Di- und/oder Polyisocyanat zu einer Reaktionsmischung vermischt, in ein Formwerkzeug gegeben und zum Polyurethanformteil ausgehärtet wird.

WO 2018/138047 A1

Phasenstabile Polyolkomponente zur Herstellung von Polyurethanformteilen

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine phasenstabile Polyolkomponente zur Herstellung von Polyurethanformteilen, enthaltend (a) Verbindungen mit gegenüber Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen, umfassend (a1) mindestens ein amingestartetes Propylenoxid mit einer nominalen Funktionalität von 3 bis 6 und einer Hydroxylzahl von 400 bis 900 mg KOH/g, (a2) mindestens ein Alkylenoxid mit einer nominalen Funktionalität von 2 bis 4 und einer Hydroxylzahl von 20 bis
10 1200 mg KOH/g und einen Gehalt an Ethylenoxidgruppen von weniger als 40%, bezogen auf das Gesamtgewicht an Alkylenoxideinheiten in der Komponente (a2), wobei die Alkylenoxide (a1) und (a2) verschieden sind, und/oder einem mindesten trifunktionellen Alkohol mit einer Hydroxylzahl von größer als 1200 mg KOH/g, (b) internes Trennmittel, ausgewählt aus gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Carbonsäuren mit mindestens 8
15 C-Atomen, (c) Treibmittel, enthaltend Wasser, (d) mindestens einen tertiären Aminkatalysator sowie (e) gegebenenfalls sonstigen Hilfs- und Zusatzmittel. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanformteilen indem eine erfindungsgemäße Polyolkomponente mit einer Isocyanatkomponente, enthaltend Di- und/oder Polyisocyanat zu einer Reaktionsmischung vermischt, in ein Formwerkzeug gegeben und zum Polyurethanformteil ausgehärtet wird.
20

Die Herstellung von Polyurethanformteilen ist bekannt. Diese erfolgt üblicherweise durch ausreagieren einer Reaktionsmischung in einem Formwerkzeug zum Polyurethanformteil, wobei die Reaktionsmischung durch Vermischen von Polyolkomponente und Isocyanatkomponente erhalten wird. Übliche Formwerkzeuge bestehen beispielsweise aus Kunststoff, wie Epoxidharz, Aluminium oder Stahl. Da eine Polyurethanreaktionsmischung in der Regel sehr gute Klebeeigenschaften aufweist werden Formtrennmittel eingesetzt, um ein Anhaften am Formwerkzeug zu verhindern. Dabei unterscheidet man zwischen externen Formtrennmitteln, welche direkt auf die Formoberfläche aufgetragen werden und internen Formtrennmitteln, die ein Bestandteil der Reaktionsmischung darstellen.
25
30

Nachteilig beim Einsatz externer Trennmittel ist, dass ein extra Arbeitsschritt nötig ist, um diese auf die Formoberfläche aufzubringen. Weiter führen Rückstände externer Trennmittel zur Verschmutzung der Produktionsanlagen. Durch den Einsatz interner Trennmittel, die der Polyolkomponente zugesetzt werden können, ist es möglich, den Einsatz externer Trennmittel zu verringern, so dass ein Auftrag externer Formtrennmittel auf die Formoberfläche nicht nach jedem Formprozess nötig ist. Nachteilig an bekannten internen Trennmitteln ist die mangelnde Phasenstabilität einer solche Trennmittel enthaltenden Polyolkomponente. Dies führt dazu, dass die Polyolkomponente vor dem Mischen mit der Isocyanatkomponente homogenisiert werden muss. Ist diese Homogenisierung nur unzureichend, führt dies zu Fehlern im erhaltenen Formteil oder Formverschmutzungen.
35
40

DE 4223597 beschreibt eine phasenstabile Polyolkomponente zur Herstellung von Polyurethanformteilen, enthaltend ein Polyol mit einer hohen OH-Zahl, ein Polyol mit einer geringen OH-Zahl und ein Formtrennmittelgemisch, das eine Mischung eines salzartigen Trennmittels und eines Trennmittels ohne Salzcharakter enthält. Nachteilig ist dabei, dass die Rezeptur durch den Einsatz zweier Trennmittel innerhalb des Polyolgemisches sehr komplex ist. Durch die Zugabe vieler Komponenten ist das Mischfenster, beschrieben durch die verschiedenen Mischklassen 1 bis 6 sowie M1 und M11 b bis e), begrenzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es eine phasenstabile Polyolkomponente zur Herstellung von Polyurethanformteilen zu liefern, die den Erhalt von fehlerfreien Polyurethanformteilen ohne den ständigen Einsatz externer Trennmittel ermöglicht. Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch eine phasenstabile Polyolkomponente zur Herstellung von Polyurethanformteilen, enthaltend (a) Verbindungen mit gegenüber Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen, umfassend (a1) mindestens ein amingestartetes Propylenoxid mit einer nominalen Funktionalität von 3 bis 6 und einer Hydroxylzahl von 400 bis 900 mg KOH/g, (a2) mindestens ein Propylenoxid mit einer nominalen Funktionalität von 2 bis 4 und einer Hydroxylzahl von 20 bis 1200 mg KOH/g und einen Gehalt an Ethylenoxidgruppen von weniger als 40%, bezogen auf das Gesamtgewicht an Alkylenoxideinheiten in der Komponente (a2), wobei die Alkylenoxide (a1) und (a2) verschieden sind, und/oder einem mindesten trifunktionellen Alkohol mit einer Hydroxylzahl von größer als 1200 mg KOH/g, (b) internes Trennmittel, ausgewählt aus gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Carbonsäuren mit mindestens 8 C-Atomen, (c) Treibmittel, enthaltend Wasser, (d) mindestens einen tertiären Aminkatalysator sowie (e) gegebenenfalls sonstigen Hilfs- und Zusatzmittel. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanformteilen indem eine erfindungsgemäße Polyolkomponente mit einer Isocyanatkomponente, enthaltend Di- und/oder Polyisocyanat, zu einer Reaktionsmischung vermischt und zum Polyurethanformteil ausgehärtet wird.

Polyurethanformteile im Rahmen der vorliegenden Erfindung können massive oder geschäumte Formteile aus Polyurethanen sein. Dabei ist die Dichte der erfindungsgemäßen Polyurethane vorzugsweise größer als 150 g/Liter, besonders bevorzugt 150 bis 1200 g/Liter, mehr bevorzugt 450 bis 950 g/Liter und insbesondere 500 bis 700 g/Liter. Die erfindungsgemäßen Polyurethane weisen dabei vorzugsweise eine nicht geschäumte äußere Haut auf, die durch den Formgebungsprozess erhalten werden kann. Dabei beträgt die Härte der Erfindungsgemäßen Polyurethanformteile; je nach Dichte; vorzugsweise mindestens 30 Shore D, bevorzugt 40 bis 95 Shore D und insbesondere 65 bis 90 Shore D, jeweils gemessen gemäß DIN ISO 7619.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer phasenstabilen Polyolkomponente eine einphasige, optisch klare Flüssigkeit verstanden, die auch nach mehreren Tagen Lagerung bei Raumtemperatur nicht makroskopisch in zwei oder mehrere Phasen separiert. Vorzugsweise ist die phasenstabile Polyolkomponente 2 Wochen, vorzugsweise einen Monat und insbesondere mindestens 6 Monate lagerstabil und separiert nicht makroskopisch in zwei oder mehr Phasen sowie trübt nicht ein. Dabei wird im Rahmen der Erfindung eine Polyolkomponente als klar und

einphasig bezeichnet, wenn diese keine makroskopische Phasengrenzfläche aufweist und diese optisch so klar ist, dass eine 5 cm hinter der Glasküvette angeordnete, schwarze Schrift auf weißem Untergrund mit Schriftgröße Arial 12 pt durch eine mit der Polyolkomponente gefüllte Glasküvette mit einer Schichtdicke von 2 cm aus 20 cm Entfernung lesbar ist.

5

Die beschriebenen Komponenten a1 und a2 sind in verschiedenen Anteilen mit dem Trennmittel und den Hilfsmitteln mischbar und bilden eine phasenstabile Polyolkomponente. Nach dem Vermischen mit dem Isocyanat und Formeninjektion können die Formteile nach kurzer Zeit entnommen werden.

10

Die Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen pro Molekül (a) enthalten mindestens ein amingestartetes Propylenoxid mit einer nominalen Funktionalität von 3 bis 6 und einer Hydroxylzahl von 400 mg KOH/g bis 900 mg KOH/g, vorzugsweise 600 mg KOH/g bis 850 mg KOH/g (a1) und mindestens ein Propylenoxid mit einer nominalen Funktionalität von 2 bis 4 und einer Hydroxylzahl von 20 mg KOH/g bis 1200 mg KOH/g, vorzugsweise 250 mg KOH/g bis 500 mg KOH/g und besonders bevorzugt 300 mg KOH/g bis 500 mg KOH/g und einen Gehalt an Ethylenoxidgruppen von weniger als 40%, bevorzugt weniger als 20 Gew.-% und insbesondere weniger als 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht an Alkylenoxideinheiten in der Komponente (a2) und/oder einem mindesten trifunktionellen Alkohol mit einer Hydroxylzahl von größer als 1200 mg KOH/g, beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan oder Sorbitol, bevorzugt Glycerin. Werden als Komponente (a1) und als Komponente (a2) jeweils Alkylenoxide eingesetzt, so sind diese nicht identisch und unterscheiden sich vorzugsweise mindestens durch das Startermolekül.

15

20

25

30

Dabei können die Verbindungen (a1) und (a2) nach bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch anionische Polymerisation von Propylenoxid sowie gegebenenfalls Ethylenoxid, vorzugsweise ausschließlich Propylenoxid, und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls mit beispielsweise Alkalihydroxiden oder Alkalialkoholaten als Katalysatoren oder durch kationische Polymerisation mit Lewis-Säuren, wie Antimonpentachlorid oder Borfluorid-Etherat. Weiter können als Katalysatoren auch Multimetallcyanidverbindungen, sogenannte DMC-Katalysatoren, eingesetzt werden. Falls Ethylenoxid und Propylenoxid als Alkylenoxide eingesetzt werden können diese alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt wird als Alkylenoxid ausschließlich 1,2-Propylenoxid eingesetzt.

35

40

Als Startermolekül kommen beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Dipropylenglycol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Zuckerderivate, wie Saccharose, Hexitderivate, wie Sorbit, Methylamin, Ethylamin, Isopropylamin, Butylamin, Benzylamin, Anilin, Toluidin, Toluoldiamin, Naphtylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, 4,4'-Methylendianilin, 1,3,-Propandiamin, 1,6-Hexandiamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin sowie andere zwei oder mehrwertige Alkohole oder ein oder mehrwertige Amine in Betracht. Dabei werden die Startermoleküle so ausgewählt, und in solchen Mengen eingesetzt, dass die mittleren nominalen Funktionalitäten erhalten werden. Als Nominale Funktionalität wird dabei im Rahmen

dieser Erfindung die Funktionalität betrachtet, die sich alleine durch die Funktionalität und den Mengenanteil der Startermoleküle ergibt. Eine eventuelle Erniedrigung der Funktionalität, beispielsweise durch Nebenreaktionen, bleibt unberücksichtigt.

- 5 Vorzugsweise wird zur Herstellung der Verbindung (a1) als Startermolekül ein Diamin, besonders bevorzugt Ethylendiamin und ganz besonders bevorzugt ausschließlich Ethylendiamin eingesetzt. Als Startermolekül der Polyetherole (a2) wird vorzugsweise ein trifunktioneller Alkohol, vorzugsweise Glycerin und/oder Trimethylolpropan und besonders bevorzugt ausschließlich Glycerin eingesetzt. Damit ist vorzugsweise die Verbindung (a1) erhältlich durch Propoxylierung
10 eines Diamins, vorzugsweise von Ethylendiamin und die Verbindung (a2) durch Propoxylierung eines trifunktionellen Alkohols, vorzugsweise von Glycerin.

- Neben den Polyolen (a1) und (a2) können die Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen (a) weitere, in der Polyurethanchemie übliche Verbindungen mit
15 gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen, wie Polyole und Kettenverlängerer und Vernetzer, enthalten. Diese weisen vorzugsweise eine mittlere nominale Funktionalität von mindestens 2,0, vorzugsweise 2,5 bis 8, besonders bevorzugt 2,7 bis 6 und insbesondere 3,0 bis 4,0 und eine Hydroxylzahl von vorzugsweise mindestens 150 mg KOH/g, besonders bevorzugt 300 bis 1000 mg KOH/g auf. Solche sind beispielsweise beschrieben im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.1 und 3.4.3. Diese enthalten vorzugsweise ausschließlich OH-Gruppen als gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen und werden vorzugsweise eingesetzt in Mengen von kleiner 40 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 20 Gew.-%, mehr bevorzugt kleiner 10 Gew.-% noch mehr bevorzugt kleiner 5 Gew.-% und insbesondere kleiner als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Verbindungen mit gegen-
20 über Isocyanaten reaktiven Gruppen (a).

Als geeignete Trennmittel (b) können eingesetzt werden gesättigte oder ungesättigte, aliphatischen oder cycloaliphatischen Carbonsäuren mit mindestens 8 C-Atomen

- 30 Vorzugsweise verwendet man Fettsäuren, insbesondere natürliche Fettsäuren, wie etwa Ölsäure, Tallöl-Fettsäure, Stearinsäure, Palmkernfettsäuren, Tranfettsäuren, Rizinolsäuren, Linolsäuren, Erucasäuren bzw. deren Gemische.

- Besonders bevorzugt enthält das Trennmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine ungesättigte Fettsäure, wobei als Fettsäure die Ölsäure besonders bevorzugt ist. Insbesondere wird als Trennmittel Fettsäure, enthaltend Ölsäure, oder mehr bevorzugt ausschließlich Ölsäure, gegebenenfalls in Abmischung mit einem tertiären Amin, wie 3-(Dimethylamino)propylamin, vorzugsweise im Molverhältnis Ölsäure zu 3-(Dimethylamino)propylamin von 1 : 20 bis 10 : 1, besonders bevorzugt 1 : 5 bis 2 : 1, eingesetzt. Dabei beträgt der Anteil des Trennmittels vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 8 Gew.-% und insbesondere 3 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) bis (e).
- 40

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird in der Polyolkomponente als Trennmittel (b) nur ein Trennmittel (b) und keine weiteren Trennmittel eingesetzt.

Als Treibmittel (c) für das erfindungsgemäße Verfahren wird Wasser, das mit Isocyanatgruppen unter Bildung von Kohlendioxid reagiert, eingesetzt. Die Wassermengen, die zweckmäßigerweise verwendet werden, betragen, abhängig von der angestrebten Dichte der Schaumstoffe, 0,1 bis 3 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,2 bis 1,5 und besonders bevorzugt 0,4 bis 1,0 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Komponente b).

- 10 Im Gemisch mit Wasser können gegebenenfalls auch sogenannte physikalisch wirkende Treibmittel eingesetzt werden. Dies sind Flüssigkeiten, welche gegenüber den Rezepturbestandteilen inert sind und Siedepunkte unter 100 °C, vorzugsweise unter 50 °C, insbesondere zwischen -50 °C und 30 °C bei Atmosphärendruck aufweisen, so dass sie unter dem Einfluss der exothermen Polyadditionsreaktion verdampfen. Beispiele derartiger, vorzugsweise verwendbarer Flüssigkeiten sind Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, n- und iso-Butan und Propan, Ether, wie Dime-
- 15 thylether und Diethylether, Ketone, wie Aceton und Methyl ethylketon, Ethylacetat und vorzugsweise halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Trichlorfluormethan, Dichlordifluormethan, Dichlormonofluormethan, Dichlortetrafluorethan und 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan. Auch Gemische dieser niedrigsiedenden Flüssigkeiten untereinander und/oder mit anderen
- 20 substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffen können verwendet werden. Als Treibmittel kann auch Kohlendioxid eingesetzt werden, das vorzugsweise als Gas in den Ausgangskomponenten gelöst wird. Die neben Wasser erforderliche Menge an physikalisch wirkenden Treibmitteln kann in Abhängigkeit von der gewünschten Schaumstoffdichte auf einfache Weise ermittelt werden und beträgt ungefähr 0 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise 0 bis 20 Gewicht-
- 25 steile pro 100 Gewichtsteile Polyhydroxylverbindung. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird Wasser als alleiniges Treibmittel (c) eingesetzt.

- Katalysatoren beschleunigen die Reaktion der Polyole (a) sowie chemischem Treibmittel (c) mit den Polyisocyanaten stark. Dabei enthalten die Katalysatoren (d) vorzugsweise tertiäre Aminkatalysatoren. Diese umfassen Verbindungen, die eine oder mehrere tertiäre Aminogruppen auf-
- 30 weisen. Vorzugsweise trägt mindestens eine der tertiären Aminogruppen mindestens einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest, besonders bevorzugt mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest. Besonders bevorzugt tragen die tertiären Aminogruppen zwei Reste, unabhängig voneinander ausgewählt aus Methyl- und Ethylrest
- 35 sowie einen weiteren organischen Rest. Genannt seien beispielsweise Amidine, wie 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexandiamin, Bis(2-dimethylaminoethyl)methylamin, Tetramethyl-diaminoethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, Dime-
- 40 thylpiperazin, Imidazole, wie 1-Methylimidazol oder 1,2-Dimethylimidazol, 1-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan und 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan. Besonders bevorzugt enthalten die Katalysatoren (d) mindestens einen Aminkatalysator mit mindestens zwei tertiären Aminogruppen, die jeweils

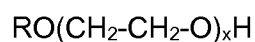
zwei Reste tragen, unabhängig voneinander ausgewählt aus Methyl- und Ethylrest (d1), und einen tertiären Aminkatalysator, der einen Ringstruktur aufweist (d2), beispielsweise 1,2-Dimethylimidazol oder 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan. Insbesondere enthält der Katalysator (d) Bis(2-dimethylaminoethyl)methylamin und 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan, noch mehr bevorzugt Bis(2-dimethylaminoethyl)methylamin und 1-Methylimidazol. Werden Katalysatoren (d1) und (d2) eingesetzt, beträgt das Gewichtsverhältnis von (d1) zu (d2) vorzugsweise 1 : 30 bis 1 : 2, besonders bevorzugt 1 : 20 bis 1 : 5.

Neben den Aminkatalysatoren können auch organische Metallverbindungen, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutyl-zinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat und Dioctylzinn-diacetat, sowie Bismutcarboxylate, wie Bismut(III)-neodecanoat, Bismut-2-ethylhexanoat und Bismut-octanoat oder Mischungen davon als Katalysatoren eingesetzt werden, vorzugsweise wird aber kein Metallkatalysator verwendet.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt der Anteil des Katalysators (e), bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) bis (d), vorzugsweise 0,4 bis 2 Gew.-%, und insbesondere 0,6 bis 1,6 Gew.-%.,

Weiter kann die Reaktionsmischung Hilfs- und Zusatzstoffe (e) enthalten. Diese umfassen in der Polyurethanherstellung übliche Additive, wie Emulgatoren, Füllstoffe, Flammschutzmittel, Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Hydrolyseschutzmittel sowie fungistatische und bakterio-
statisch wirkende Substanzen. Solche Substanzen sind bekannt und beispielsweise in "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.4.4 und 3.4.6 bis 3.4.11 beschrieben.

Als Emulgatoren kann jedes bekannte Tensid, wie anionische Tenside, kationische Tenside oder nichtionische Tenside eingesetzt werden. Vorzugsweise werden nichtionische Tenside, wie Fettalkoholethoxylate, Oxoalkoholethoxylate, Glyceralkoholethoxylate, Alkylphenolethoxylate, ethoxyliertes Oleylamin, ethoxyliertes Kokosfettamin, ethoxyliertes Talgfettamin, ethoxyliertes Ölsäureamid, EO/PO-Blockpolymerisate, PIB-Derivate und Amide der Ölsäure, eingesetzt. Insbesondere wird als Emulgator ein Alkoxyethylenglycolether der allgemeinen Formel



eingesetzt, wobei R ein linearer oder verzweigt-kettiger oder cyclischer Alkylrest mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und x für eine ganze Zahl von 3 bis 15 steht. Besonders bevorzugt handelt es sich bei R um einen Decylrest und x steht für 7.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird kein Emulgator (f) eingesetzt.

Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel usw. zu verstehen. Im Einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe wie silikatische Mineralien, beispielsweise Quarzmehle, Schichtsilikate, wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrysotil, und Talkum; Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze wie Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid, Zinksulfid sowie Glas und andere. Vorzugsweise verwendet werden Kaolin (China Clay), Quarzmehle, Aluminiumsilikat und Copräzipitate aus Bariumsulfat und Aluminiumsilikat sowie natürliche und synthetische faserförmige Mineralien wie Wollastonit, Metall- und Glasfasern verschiedener Länge, die gegebenenfalls geschlichtet sein können. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Kohle, Melamin, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Pflanzpolymerisate sowie Cellulosefasern, Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan-, Polyesterfasern auf der Grundlage von aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäureestern und insbesondere Kohlenstoffasern.

Vorzugsweise werden als Füllstoffe solche mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 bis 500, besonders bevorzugt von 1 bis 100 und insbesondere von 1 bis 10 μm eingesetzt. Dabei wird unter Durchmesser bei nicht kugelförmigen Teilchen deren Ausdehnung entlang der kürzesten Raumachse verstanden. Bevorzugt werden als Füllstoffe Glasfasern und Quarzmehle eingesetzt. Weiter können auch Gewebematten, wie Glasfasermatten oder Naturfasermatten als Füllstoffe eingesetzt werden.

Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden und werden der Reaktionsmischung vorteilhafterweise in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Reaktionsmischung eingesetzt.

Als Stabilisatoren werden Stoffe bezeichnet, welche die Ausbildung einer regelmäßigen Zellstruktur bei der Schaumbildung fördern. Beispielsweise sind genannt: Siliconhaltige Schaumstabilisatoren, wie Siloxan-Oxalkylen-Mischpolymerisate und andere Organopolysiloxane. Ferner Alkoxylierungsprodukte von Fettalkoholen, Oxoalkoholen, Fettaminen, Alkylphenolen, Dialkylphenolen, Alkylkresolen, Alkylresorcin, Naphtol, Alkylnaphtol, Naphtylamin, Anilin, Alkylanilin, Toluidin, Bisphenol A, alkyliertem Bisphenol A, Polyvinylalkohol, sowie weiterhin Alkoxylierungsprodukte von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Alkylphenolen, Formaldehyd und Dialkylphenolen, Formaldehyd und Alkylkresolen, Formaldehyd und Alkylresorcin, Formaldehyd und Anilin, Formaldehyd und Toluidin, Formaldehyd und Naphtol, Formaldehyd und Alkylnaphtol sowie Formaldehyd und Bisphenol A oder Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Schaumstabilisatoren. Vorzugsweise werden Siloxan-Oxalkylen-Mischpolymerisate und andere Organopolysiloxane als Stabilisator eingesetzt.

Schaumstabilisatoren werden bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 4, besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) bis (e), verwendet.

Als Flammschutzmittel können im Allgemeinen die aus dem Stand der Technik bekannten Flammschutzmittel verwendet werden. Geeignete Flammschutzmittel sind beispielsweise bromierte Ether (Ixol B 251), bromierte Alkohole, wie Dibromneopentylalkohol, Tribromneopentylalkohol und PHT-4-Diol, sowie chlorierte Phosphate, wie z.B. , Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2-chlorisopropyl)phosphat (TCPP), Tris(1,3-dichlorisopropyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat und Tetrakis-(2-chlorethyl)-ethylendiphosphat, oder Mischungen daraus.

Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische Flammschutzmittel, wie roter Phosphor, roten Phosphor enthaltende Zurichtungen, expandierbarer Graphit (Blähgraphit), Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid, Arsenoxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat oder Cyanursäurederivate, wie Melamin, oder Mischungen aus mindestens zwei Flammschutzmitteln, wie Ammoniumpolyphosphaten und Melamin sowie gegebenenfalls Stärke, zum Flammfestmachen der erfindungsgemäß hergestellten Polyurethan-Hartschaumstoffe verwendet werden.

Als weitere flüssige halogenfreie Flammschutzmittel können Diethyl-ethanphosphonat (DEEP), Triethylphosphat (TEP), Dimethylpropylphosphonat (DMPP), Diphenylkresylphosphat (DPK) und andere verwendet werden.

Die Flammschutzmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt in einer Menge von 0 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) bis (e) verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden halogenfreie und halogenierte Flammschutzmittel eingesetzt.

In einem erfindungsgemäßen Verfahren wird die erfindungsgemäße Polyolkomponente mit einer Isocyanatkomponente, enthaltend Polyisocyanate, zu einer Reaktionsmischung vermischt wird und die Reaktionsmischung in eine Form eingebracht und zum Polyurethanformteil ausgehärtet.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanformkörper verwendeten Polyisocyanate umfassen die aus dem Stand der Technik bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen zwei- oder mehrwertigen Isocyanate sowie beliebige Mischungen daraus. Beispiele sind 4,4'-Metandiphenyldiisocyanat, 2,4'-Metandiphenyldiisocyanat, die Mischungen aus monomeren Metandiphenyldiisocyanaten und höherkernigen Homologen des Metandiphenyldiisocyanats (Polymer-MDI), Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) oder Mischungen der genannten Isocyanate.

Bevorzugt werden Mischungen aus 2,4'-MDI, 4,4'-MDI und Polymer-MDI verwendet. Die bevorzugt verwendeten MDI-Mischungen können bis etwa 20 Gew.-%, allophanat- oder uretonimin-modifizierte Polyisocyanate enthalten. Der Anteil an höherkernigen Homologen des MDI beträgt

vorzugsweise 2 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten MDI in der Isocyanatkomponente.

Die genannten Polyisocyanate können auch in Form ihrer Prepolymere eingesetzt werden.

- 5 Diese Polyisocyanatprepolymere sind erhältlich, indem vorstehend beschriebene Polyisocyanate (a-1), beispielsweise bei Temperaturen von 30 bis 100 °C, bevorzugt bei etwa 80 °C, mit Polyolen zum Prepolymer umgesetzt werden. Polyole sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.1. Vorzugsweise werden dabei als Polyole die unter (a) beschriebenen Polyole eingesetzt.

- 15 Der Isocyanatkomponente werden vorzugsweise Trennmittel zugegeben, beispielsweise 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 12 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht an Trennmittel und Isocyanat. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Trennmittel in der Isocyanatkomponente um Ölsäure oder einen Ester der Ölsäure, die gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen, wie OH-Gruppen, enthalten können.

- 20 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanformkörper werden die Ausgangskomponenten a) bis f) und die Isocyanatkomponente vorzugsweise bei einer Temperatur von 15 bis 90 °C, besonders bevorzugt von 25 bis 55 °C gemischt. Dabei werden die Mengenverhältnisse der Polyolkomponente und der Isocyanatkomponente so gewählt, dass das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Isocyanatkomponente zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Polyolkomponente bevorzugt 0,9 bis 1,8 : 1, besonders bevorzugt 0,95 bis 1,4 : 1 und insbesondere 1, bis 1,2 beträgt. Dabei beträgt der Isocyanatindex bei einem Verhältnis von 1 : 1 100.

- 25 Vorzugsweise erfolgt die Herstellung der Polyurethanformteile in einem Formwerkzeug, beispielsweise aus Kunststoff, Aluminium oder Stahl, besonders bevorzugt in einem geschlossenen Formwerkzeug. Als geschlossenes Formwerkzeug wird dabei ein verschließbares Formwerkzeug, beispielsweise mit Deckel, bezeichnet. Dazu wird die Reaktionsmischung gegebenenfalls unter erhöhtem Druck in das Formwerkzeug eingebracht. Die Vermischung kann mechanisch mittels eines Rührers oder einer Rührschnecke oder unter hohem Druck im sogenannten Gegenstrominjektionsverfahren durchgeführt werden. Die Formwerkzeugtemperatur beträgt zweckmäßigerweise 20 bis 160 °C, vorzugsweise 30 bis 120 °C, besonders bevorzugt 40 bis 70 °C. Dabei wird im Rahmen der Erfindung die Mischung der Komponenten a) bis h) bei Reaktionsumsätzen kleiner 90 %, bezogen auf die Isocyanatgruppen, als Reaktionsmischung bezeichnet.

- 40 Die erfindungsgemäße Polyolkomponente ist bei Raumtemperatur mindestens 2 Wochen, vorzugsweise einen Monat und insbesondere mindestens 6 Monate lagerstabil und entmischt nicht. Dadurch kann der Kunden einen weiteren Arbeitsschritt reduzieren; nämlich das Aufrühren der Komponente vor der und während der Verarbeitung. Damit entfällt eine wichtige Fehlerquelle bei der Herstellung von Polyurethanbauteilen.

Die Flüssigkeit ist einphasig und klar, welches die Herstellung von Fehlerfreien Polyurethanformteilen einfacher ermöglicht. Dabei wird insbesondere auch die Mischbarkeit mit der Isocyanatkomponente verbessert, wodurch die Reaktion schnell und vollständiger ablaufen kann und auch Entformzeiten verkürzt werden können. Dadurch sind auch verbesserte mechanische Eigenschaften, wie zum Beispiel eine höhere Shore D Härte, zu erwarten.

Durch die besondere Verträglichkeit, hat das Bauteil im Vergleich zu anderen Trennmitteln eine andere Oberflächenspannung, welches einen zusätzlichen Vorteil beim nachträglichen Lackieren erbringt.

Im Folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen verdeutlicht werden:

Eingesetzte Rohstoffe:

- | | | |
|----|----------------------|---|
| 15 | Polyol 1: | Ethylendiamin gestartetes Propylenglycol mit einer Hydroxylzahl von 750 mg KOH/g |
| | Polyol 2: | Glycerin gestartetes Propylenglycol mit einer Hydroxylzahl von 400 mg KOH/g |
| | Polyol 3: | Glycerin gestartetes Propyeln/Ethelnglycol mit Hydroxylzahl von 27mg KOH/g und einem Ethylenoxidgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht an Alkylenoxid, von ca. 20 Gew.-% |
| 20 | Polyol 4: | Glycerin |
| | Trennmittel: | Ölsäure technisch mit 3-(Dimethylamino)propylamin |
| | Trennmittel 2: | Ölsäureester aus Ölsäure, Adipinsäure und Pentaerythrit |
| 25 | Trennmittel 3: | Halbester des Polyisobornsteinsäureanhydrids |
| | Treibmittel: | Wasser |
| | Katalysator 1: | 1-Methylimidazol |
| | Katalysator 2: | Methyl-bis-2-dimethylaminoethylamin (PM-DETA) |
| | Stabilisator: | Silikonstabilisator |
| 30 | Flammschutzmittel 1: | Triethylphosphat |
| | Flammschutzmittel 2: | Ixol B251 |

Gemäß Tabelle 1 wurde eine Polyolkomponente hergestellt und deren Lagerfähigkeit überprüft:

Tabelle 1

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Vergl. 1	Vergl. 2
Polyol 1	34,6	44	35,9	34,6	29,65
Polyol 2	36	47,85		36	31
Polyol 3	19			19	19
Polyol 4			15		
Trennmittel 1	6	4	6		
Trennmittel 2					10
Trennmittel 3				6	6
Stabilisator	2	2	2	2	2
Treibmittel	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Katalysator 1	1,5	1,2	1,0	1,5	1,5
Katalysator 2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
Flammschutzmittel 1			30		
Flammschutzmittel 2			10		
Phasenstabilität	klar, einphasig	klar, einphasig	klar, einphasig	trüb, zwei- phasig	trüb, zwei- phasig

Die Polyolkomponente, wie in Beispiel 1 beschrieben, kann bei Raumtemperatur mindestens 6 Monate gelagert werden ohne dass diese entmischt. Die Flüssigkeit bleibt einphasig und klar.

- 5 Dagegen kann ein Polyolgemisch mit 2 Trennmitteltypen (Vergleichsbeispiel 2) oder einem bestimmten Trennmitteltyp (Vergleichsbeispiel 1) nicht länger als 24 Stunden phasenstabil ist oder ohne Trübung gelagert werden.

- 10 Die Polyolkomponente (Beispiel 1) aus Tabelle 1 wurde mit einer Isocyanatkomponente enthaltend ca. 90 Gew.-% polymeres Diphenylmethandiisocyanat und ca. 10 Gew.-% eines Trennmittels auf Basis eines Ölsäureesters, bei einem Isocyanatindex von 110 in einer auf 65 °C temperierte Aluminium-Plattenform gegeben (500mmx400mmx10mm) und zu einem Polyurethanformkörper mit einer Dichte von 600 g/Liter umgesetzt. Dieser konnte bereits nach 2 Minuten und 30 Sekunden entformt werden und zeigt die folgenden mechanischen Eigenschaften:

Tabelle 2

Prüfung	Wert	Prüfvorschrift
Dichte	610 kg/m ³	DIN EN ISO 844 *
Shore D Härte	65 D	DIN ISO 7619-1 *
Zugfestigkeit	16N/mm ²	DIN EN ISO 527 *
Schlagfestigkeit	12 kJ/m ²	DIN EN ISO 179-1/1fU *

Durch die gute Verträglichkeit zum Isocyanat ist das Erzielen optimaler Eigenschaften (je nach hergestellter Dichte) im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen 1 und 2 erleichtert.

- 5 Den Unterschied zeigt die Tabelle 3 in welchem Laborplatten der Dimension 20 cm x 20 cm x 1 cm mit einer Dichte von ca. 360 g/L anhand deren Shore Härte miteinander verglichen werden:

Tabelle 3

	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2
Shore D	41	38	35

Patentansprüche

1. Phasenstabile Polyolkomponente zur Herstellung von Polyurethanformteilen, enthaltend
 - a) Verbindungen mit gegenüber Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen, enthaltend
 - a1) mindestens ein amingestartetes Propylenoxid mit einer nominalen Funktionalität von 3 bis 6 und einer Hydroxylzahl von 400 bis 900 mg KOH/g,
 - a2) mindestens ein Propylenoxid mit einer nominalen Funktionalität von 2 bis 4 und einer Hydroxylzahl von 20 bis 1200 mg KOH/und einen Gehalt an Ethylenoxidgruppen von weniger als 40%, bezogen auf das Gesamtgewicht an Alkylenoxideinheiten in der Komponente (a2), wobei die Alkylenoxide (a1) und (a2) verschieden sind, und/oder einem mindesten trifunktionellen Alkohol mit einer Hydroxylzahl von größer als 1200 mg KOH/g
 - b) internes Trennmittel, ausgewählt aus gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Carbonsäuren mit mindestens 8 C-Atomen,
 - c) Treibmittel, enthaltend Wasser,
 - d) mindestens einen tertiären Aminkatalysator sowie
 - e) gegebenenfalls sonstigen Hilfs- und Zusatzmittel.
2. Phasenstabile Polyolkomponente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Startermolekül zur Herstellung des amingestarteten Propylenoxids (a1) ein Diamin ist.
3. Phasenstabile Polyolkomponente nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Propylenoxid (a2) erhältlich durch Propoxylierung eines trifunktionellen Startermoleküls.
4. Phasenstabile Polyolkomponente nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das interne Trennmittel (b) Ölsäure ist.
5. Phasenstabile Polyolkomponente nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator (d) mindestens einen Aminkatalysator mit mindestens zwei tertiären Aminogruppen, die jeweils zwei Reste tragen, unabhängig voneinander ausgewählt aus Methyl- und Ethylrest (d1), und einen tertiären Aminkatalysator, der einen Ringstruktur aufweist (d2) aufweist.
6. Phasenstabile Polyolkomponente nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator (d) Bis(2-dimethylaminoethyl)methylamin und 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan oder Bis(2-dimethylaminoethyl)methylamin und 1-Methylimidazol Methyl-bis-2-dimethylaminoethylamin oder 3-(Dimethylamino)propylamin aufweist.
7. Phasenstabile Polyolkomponente nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von (d1) zu (d2) vorzugsweise 1 : 30 bis 1 : 2 beträgt.

8. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanformteilen indem eine Polyolkomponente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 mit einer Isocyanatkomponente, enthaltend Polyisocyanate, zu einer Reaktionsmischung vermischt wird und die Reaktionsmischung in eine Form eingebracht und zum Polyurethanformteil ausgehärtet wird.
- 5
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanatkomponente monomeres und polymeres Diphenylmethandiisocyanat enthalten.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Isocyanatkomponente Ölsäure oder Ester der Ölsäure als Trennmittel zugegeben werden.
- 10
11. Polyurethanformteil erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.
- 15
12. Polyurethanformteil nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Dichte des Polyurethanformteils 450 bis 950 g/Liter beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/051432

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/48 C08G18/66 C08G18/76 C08K5/09 C08G18/32 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 C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 42 23 597 A1 (BAYER AG [DE]) 20 January 1994 (1994-01-20) cited in the application claim 4; examples M13-M16; compounds D2,D3 -----	1-12
X	EP 0 490 342 A2 (DOW CHEMICAL CO [US]) 17 June 1992 (1992-06-17) examples 1,2; tables 2,3; compounds A1, A2 -----	1-12
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 5 April 2018		Date of mailing of the international search report 12/04/2018
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 Buestrich, Ralf

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/051432

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4223597	A1	20-01-1994	CA 2100438 A1 18-01-1994
		DE 4223597 A1 20-01-1994	
		DE 59306241 D1 28-05-1997	
		DK 0579080 T3 20-10-1997	
		EP 0579080 A2 19-01-1994	
		ES 2102553 T3 01-08-1997	
		JP 3325087 B2 17-09-2002	
		JP H06107760 A 19-04-1994	
		US 5344853 A 06-09-1994	

EP 0490342	A2	17-06-1992	AU 647554 B2 24-03-1994
		BR 9105449 A 25-08-1992	
		CA 2057367 A1 12-06-1992	
		EP 0490342 A2 17-06-1992	
		JP H04314717 A 05-11-1992	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C08G18/48	C08G18/66	C08G18/76 C08K5/09 C08G18/32
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C08G C08K		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 42 23 597 A1 (BAYER AG [DE]) 20. Januar 1994 (1994-01-20) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 4; Beispiele M13-M16; Verbindungen D2,D3	1-12
X	EP 0 490 342 A2 (DOW CHEMICAL CO [US]) 17. Juni 1992 (1992-06-17) Beispiele 1,2; Tabellen 2,3; Verbindungen A1, A2	1-12
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf 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
5. April 2018		12/04/2018
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 Buestrich, Ralf

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/051432

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4223597	A1	20-01-1994	CA 2100438 A1 18-01-1994
		DE 4223597 A1	20-01-1994
		DE 59306241 D1	28-05-1997
		DK 0579080 T3	20-10-1997
		EP 0579080 A2	19-01-1994
		ES 2102553 T3	01-08-1997
		JP 3325087 B2	17-09-2002
		JP H06107760 A	19-04-1994
		US 5344853 A	06-09-1994

EP 0490342	A2	17-06-1992	AU 647554 B2 24-03-1994
		BR 9105449 A	25-08-1992
		CA 2057367 A1	12-06-1992
		EP 0490342 A2	17-06-1992
		JP H04314717 A	05-11-1992
