

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C08J 9/36, B29C 44/56 // C08L 75/04</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/63281</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 26. Oktober 2000 (26.10.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP00/03119 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 7. April 2000 (07.04.00)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 199 17 787.2      20. April 1999 (20.04.99)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> HEINEMANN, Torsten [DE/DE]; Am Park 30, D-53721 Siegburg (DE). DIETRICH, Karl-Werner [DE/DE]; Am Thelen Siefen 8, D-51519 Odenthal (DE). KLÄN, Walter [DE/DE]; August-Kekulé-Str. 12, D-51573 Leverkusen (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.  Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> COMPRESSED, RIGID POLYURETHANE FOAMS  <b>(54) Bezeichnung:</b> KOMPRIMIERTE POLYURETHANHARTSCHAUMSTOFFE  <b>(57) Abstract</b>  The invention relates to a method for producing compressed, rigid polyurethane or polyisocyanurate foams, in addition to the use thereof as support materials for evacuated insulations.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von komprimierten Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen sowie deren Verwendung als Stützmaterialien für Vakuumdämmungen.		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### Komprimierte Polyurethanhartschaumstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von komprimierten  
5 Polyurethan-Hartschaumstoffen sowie deren Verwendung als Stützmaterialien für  
Vakuumdämmungen.

Durch möglichst vollständiges Entfernen von Luft und anderen Gasen aus einem  
porösen Formkörper lassen sich dessen Dämmeigenschaften wesentlich verbessern.  
10 Von diesem Effekt wird in Vakuumdämmungen Gebrauch gemacht. Ein Beispiel  
hierfür sind die sogenannten Vakuumpaneele, die zur Verringerung des Energie-  
verbrauchs von Kühlgeräten eingesetzt werden können. Zu ihrer Herstellung wird ein  
weitgehend offenporiges Substrat evakuiert und von einer permeationsdichten Hülle  
umgeben. Für die Gebrauchseigenschaften des Vakuumpaneels sind die Eigen-  
15 schaften des Substrats von großer Bedeutung. Es muß eine möglichst hohe Offen-  
porigkeit aufweisen, um eine schnelle und vollständige Gasentfernung zu ermög-  
lichen. Es muß eine hohe Druckfestigkeit aufweisen, damit das Vakuumpaneel dem  
äußeren Luftdruck widerstehen kann. Die Zellen des Substrats müssen möglichst  
klein sein, damit schon bei technisch leicht zu erreichenden Innendrucken gute  
20 Dämmeigenschaften erzielt werden.

Es ist bekannt, offenzellige Polyurethanhartschäume, wie sie z.B. in US-A-  
5 350 777, EP-A-498 628, DE-A-43 03 809, US-A-5 250 579 und US-A-5 312 846  
beschrieben sind, als Stützmaterial für Vakuumdämmungen einzusetzen. Nachteilig  
25 ist bei diesen Hartschäumen ihr relativ großer Zelldurchmesser, der es erforderlich  
macht, den mit ihnen gefüllten Formkörper bis zu sehr kleinen Drücken zu eva-  
kuieren, was mit hohem technischen Aufwand verbunden ist.

US-A-5 844 014 lehrt, daß die Dämmeigenschaften von evakuiertem offenzelligen  
30 Schäumen thermoplastischer Kuststoffe durch Komprimieren des Schaums verbes-  
sert werden können. Polyurethanhartschäume sind jedoch duroplastisch; daher wird

bei einem normalen Komprimierungsvorgang ihre Struktur so zerstört, daß die für Vakuumdämmungen notwendige hohe Druckfestigkeit nicht mehr erreicht wird.

5 Es wurde nun gefunden, daß es möglich ist, feinzellige offenzellige Polyurethanhartschäume herzustellen, wenn der aufgeschäumte Polyurethanschaum kurze Zeit vor oder nach dem Ende der Abbindezeit komprimiert wird.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von feinzelligen Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen, bei dem

10

1. ein offenzelliger Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaum durch Vermischen einer geeigneten Polyolformulierung mit einem Polyisocyanat hergestellt wird, und

15

2. der so erhaltene Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaum nach Ablauf von 80 bis 200 %, bevorzugt, 100 bis 150 %, besonders bevorzugt 105 bis 130% der Abbindezeit auf 5 bis 95 %, bevorzugt 30 bis 70 %, besonders bevorzugt 40 bis 60 % seines Ausgangsvolumens komprimiert wird.

20

Im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in dem Fachmann im Prinzip bekannter Weise ein offenzelliger Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaum durch Vermischen eines Polyisocyanats mit einer geeigneten Polyolkomponente hergestellt, die auch Treibmittel, Katalysatoren, und andere Hilfsstoffe, z.B. Schaumstabilisatoren, Antioxidantien etc. enthalten kann. Erfindungsgemäß  
25 weist der Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaum vor dem Komprimieren einen mittleren Zelldurchmesser von weniger als 250 µm, bevorzugt weniger als 150 µm auf und eine nach DIN ISO 4590-92 gemessenen Offenzelligkeit 50 bis 100 %, bevorzugt 80 bis 100 %.

30

Um die für die Verschäumung notwendige Funktionalität zu erreichen, enthalten erfindungsgemäße Polyolformulierungen mindestens ein Polyol, das mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome und ein zahlenmittleres

Molekulargewicht von 150 bis 12.500 g/mol, vorzugsweise 200 bis 1500 g/mol aufweist. Solche Polyole können erhalten werden durch Polyaddition von Alkylenoxiden wie beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Dodecyloxid oder Styroloxid, vorzugsweise Propylenoxid oder Ethylenoxid, an Starterverbindungen wie Wasser oder mehrwertige Alkohole wie Sucrose, Sorbitol, Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Glycerin, Propylenglykol, Ethylenglykol, Diethylenglykol sowie Mischungen aus den genannten Starterverbindungen. Als Starterverbindungen können auch Ammoniak oder Verbindungen verwendet werden, die mindestens eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe aufweisen, beispielsweise aliphatische Amine wie Ethylendiamin, Oligomere des Ethylendiamins (z.B. Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Pentaethylenhexamin), Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Methyl- oder N-Ethyl-diethanolamin, 1,3-Propylendiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-Hexamethylendiamin, 1,3-Hexamethylendiamin, 1,4-Hexamethylendiamin, 1,5-Hexamethylendiamin oder 1,6-Hexamethylendiamin, aromatische Amine wie Phenylendiamine, Toluylendiamine (2,3-Toluylendiamin, 3,4-Toluylendiamin, 2,4-Toluylendiamin, 2,5-Toluylendiamin, 2,6-Toluylendiamin oder Gemische der genannten Isomeren), 2,2'-Diaminodiphenylmethan, 2,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan oder Gemische dieser Isomeren. Die Polyolfomulierung enthält 0 bis 95 Gewichtsteile, bevorzugt 10 bis 40 Gewichtsteile dieser Komponente.

Erfindungsgemäße Polyolfomulierungen können auch Polyesterpolyole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 100 bis 30.000 g/mol, bevorzugt 150 bis 10.000 g/mol, besonders bevorzugt 200 bis 600 g/mol enthalten, die aus aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäuren und mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Polyolen hergestellt werden können. Beispiele für Dicarbonsäuren sind Phthalsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Azelainsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Decandicarbonsäure, Malonsäure, Glutarsäure und Bernsteinsäure. Es können einzelne Dicarbonsäuren sowie beliebige Mischungen verschiedener Dicarbonsäuren eingesetzt werden. Anstelle der freien Dicarbonsäuren können auch die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie z.B. Dicarbonsäuremono- oder diester von Alkoholen mit ein bis vier Kohlenstoffatomen

oder Dicarbonsäureanhydride eingesetzt werden. Als Alkoholkomponente zur Veresterung werden vorzugsweise verwendet: Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, bzw. 5 Mischungen daraus. Die erfindungsgemäßen Polyolformulierungen können auch Polyetherester enthalten, wie sie z.B. gemäß EP-A-250 967 durch Reaktion von Phthalsäureanhydrid mit Diethylenglykol und nachfolgend mit Ethylenoxid erhältlich sind. Die Polyolformulierung kann 0 bis 90, bevorzugt 5 bis 30 Gewichtsteile Polyesterpolyol enthalten.

10

Die erfindungsgemäßen Polyolformulierungen enthalten auch mindestens einen Katalysator. In Mengen von 0 bis 10 Gewichtsteilen, bevorzugt 0,5 bis 5 Gewichtsteilen. Erfindungsgemäß können die in der Polyurethanchemie üblichen Katalysatoren verwendet werden. Beispiele für derartige Katalysatoren sind: Triethylendiamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, Tetramethyldiamin, 1-Methyl-4-dimethylaminoethylpiperazin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N',N''-Tris-(dimethylaminopropyl)-hexahydrotriazin, Dimethylaminopropylformamid, N,N,N',N''-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N''-Tetramethylbutandiamin, Tetramethylhexandiamin, Pentamethyldiethylentriamin, Tetramethyldiaminoethylether, Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Azabicyclo[3,3,0]octan, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2,3-Dimethyl-3,4,5,6,-tetrahydropyrimidin, Triethanolamin, Diethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Ethyldiethanolamin, Dimethylethanolamin, Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat, Zinn-(II)-laurat, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinmaleat, Dioctylzinndiacetat, Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Tetramethylammoniumhydroxid, Kaliumacetat, Natriumacetat, Natriumhydroxid oder Gemische dieser oder ähnlicher Katalysatoren.

20

25

30 Erfindungsgemäß können auch ionische und nichtionische Emulgatoren in Mengen von 0 bis 10 Gewichtsteilen, bevorzugt 0,5 bis 2 Gewichtsteilen mitverwendet

werden. Solche Emulgatoren sind beispielsweise in "Römpp Chemie Lexikon", Band 2, Thieme Verlag Stuttgart, 9. Auflage 1991, S. 1156ff. beschrieben.

Die erfindungsgemäße Polyolkomponente enthält 0,1 bis 10 Gewichtsteile, bevorzugt 0,5 bis 5 Gewichtsteile Wasser.

Als Isocyanat-Komponente können aromatische Polyisocyanate eingesetzt werden, wie sie in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562 (1949) 75 beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel

10



wobei

15

n Werte von 2 bis 4, vorzugsweise 2 annehmen kann, und

20

Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13 C-Atomen bedeutet.

Bevorzugt sind Polyisocyanate, wie sie in DE-OS 28 32 253 beschrieben werden.

25

Besonders bevorzugt eingesetzt 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 aufweisende Polyisocyanate ("modifizierte Polyisocyanate"), insbesondere modifizierte Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten.

30

Verwendet werden können auch Prepolymere aus den genannten Isocyanaten und organischen Verbindungen mit mindestens einer Hydroxylgruppe. Beispielhaft genannt seien ein bis vier Hydroxylgruppen aufweisende Polyol- oder Polyester mit  
5 (zahlenmittleren) Molekulargewichten von 60 bis 1.400.

Mitverwendet werden können auch Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlammkreide. Diese werden meist der Polyolkomponente in Mengen von 0 bis 10 Gewichtsteilen, bevorzugt 0 bis 5 Gewichtsteilen zugesetzt.  
10

Weitere Beispiele von gegebenenfalls mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind in Vieweg/Höchtlen (Hrsg.): "Kunststoff-Handbuch", Band VII, Carl Hanser Verlag, München 1966, Seiten 121 bis 205, und G. Oertel (Hrsg.): "Kunststoff-Handbuch", Band VII, Carl  
15 Hanser Verlag, 2. Auflage, München 1983 beschrieben.  
20

Der im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaum wird nach Ablauf von 80 bis 200 %, bevorzugt, 100 bis  
25 150 %, besonders bevorzugt 105 bis 130% der Abbindezeit auf 5 bis 95 %, bevorzugt 30 bis 70 %, besonders bevorzugt 40 bis 60 % seines Ausgangsvolumens komprimiert. Die Abbindezeit ist diejenige Zeit, nach der bei der Polyaddition zwischen Polyol und Polyisocyanat ein theoretisch unendlich ausgedehntes Polymer entstanden ist. Die Abbindezeit läßt sich experimentell dadurch ermitteln, daß in das  
30 aufschäumende Reaktionsgemisch in kurzen Abständen ein dünner Holzstab eingetaucht wird. Die Zeit vom Vermischen der Komponenten bis zu dem Zeitpunkt, bei dem am Stab beim Herausziehen Fäden hängenbleiben, ist die Abbindezeit. Vorzugs-

weise beginnt man diese Prozedur erst wenige Sekunden vor der erwarteten Abbindezeit. Bei maschineller Vermischung beträgt die Abbindezeit von technisch einsetzbaren Polyurethanschäumen üblicherweise 25 bis 100 Sekunden. Der Schaumstoff kann diskontinuierlich, z.B. in einer manuell oder automatisch betriebenen Presse, oder kontinuierlich durchgeführt werden, z.B. indem der Schaum durch  
5 Walzen auf einem Transportband geführt wird. Die so erhaltenen Polyurethanformkörper weisen sehr kleine mittlere Zelldurchmesser auf. Dadurch haben sie bei gegebenem Druck eine geringere Wärmeleitfähigkeit als die nicht komprimierten Formkörper.

10

Substrate für Vakuumdämmung entfalten ihre höchste Dämmwirkung, wenn der sogenannte „kritische Druck“, bei dem die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle größer wird als der Zelldurchmesser, unterschritten wird. Die derzeit für Vakuumdämmungen eingesetzten Substrate müssen sehr lange evakuiert werden, bis der  
15 kritische Druck erreicht wird. Dagegen kann bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Substraten der kritische Druck schon innerhalb kurzer Zeit um 50 % und mehr unterschritten werden.

20

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Hartschaumstoffe in Vakuumdämmungen, z.B. als Füllsubstrate für Vakuumisolationspaneele oder andere mit einer permeationsdichten Umhüllung versehene evakuierte Körper. Bei ihrer Herstellung kann der gesamte Hartschaum während oder nach dem Komprimieren vorübergehend oder permanent  
25 evakuiert werden.

25

### Beispiele

In den Beispielen wurden folgende Edukte eingesetzt:

- 5 Polyol A: Polyethylenoxidpolyether ( $M_n = 300$ ) auf Basis Trimethylolpropan  
Polyol B: Polyetherester ( $M_n = 375$ ) auf Basis von Phthalsäureanhydrid,  
Diethylenglykol und Ethylenoxid  
Polyol C: Rizinusöl  
Isocyanat: Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat,  
10 NCO-Gehalt 31,5 Gew.-% (Desmodur<sup>®</sup> 44V20, Bayer AG)  
Stabilisator: Silikonstabilisator (Tegostab<sup>®</sup> B 8404, Th. Goldschmidt AG,  
D-45127 Essen)  
Emulgator: Natriumsulfatsalz eines ethoxylierten Fettsäurealkohols, 30 % in  
Wasser (Servo Delden B.V., NL-7491 AE Delden)  
15 Katalysator 1: Dimethylcyclohexylamin  
Katalysator 2: Kaliumacetat (25 Gew.-% in Diethylenglykol)

Die Verschäumung erfolgte auf einer Hochdruckmaschine (HK 165, Hennecke  
GmbH, D-53757 Sankt Augustin)

20

### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

100 Gew.-Teile einer Mischung aus 19,2 Gew.-Teilen Polyol A, 19,7 Gew.-Teilen  
Polyol B, 57,7 Gew.-Teilen Polyol C, 0,8 Gew.-Teilen Katalysator 1, 0,9 Gew.-  
25 Teilen Katalysator 2, 3,6 Gew.-Teilen Emulgator, 0,9 Gew.-Teilen Wasser und 1,4  
Gew.-Teilen Stabilisator werden mit 127 Gew.-Teilen Isocyanat zur Reaktion ge-  
bracht.

Die Abbindezeit des Reaktionsgemisches beträgt 35 Sekunden. Es entsteht ein  
30 Polyurethanhartschaum mit einer freien Rohdichte von  $35 \text{ kg/m}^3$ , einer nach DIN  
ISO 4590-92 gemessenen Offenzelligkeit von 99,5 %, einer Wärmeleitzahl von  
12,5 mW/m-K bei einem Druck von 0,7 mbar und einer nach DIN 53421-84

bestimmten Druckfestigkeit von 0,2 MPa. Zur Evakuierung einer Hartschaumprobe mit den Abmessungen  $40 \times 40 \times 3 \text{ cm}^3$  auf den angegebenen Druck ist zweistündiges Evakuieren mit einer Drehschieberpumpe mit einer Saugleistung von  $1 \text{ m}^3/\text{h}$  notwendig.

5

### **Beispiel 2 (erfindungsgemäß)**

Der Versuch aus Beispiel 1 wird wiederholt, wobei der Schaum 5 Sekunden nach Ende der Abbindezeit auf 50 % seines ursprünglichen freigeschäumten Volumens komprimiert wird. Es entsteht ein Polyurethanhartschaum mit einer freien Rohdichte von  $70 \text{ kg/m}^3$ , einer nach DIN ISO 4590-92 gemessenen Offenzelligkeit von 98 %, einer Wärmeleitzahl von  $7,8 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$  bei einem Druck von 0,7 mbar und einer nach DIN 53421-84 bestimmten Druckfestigkeit von 0,5 MPa. Zur Evakuierung einer Hartschaumprobe mit den Abmessungen  $40 \times 40 \times 3 \text{ cm}^3$  auf den angegebenen Druck ist zehnminütiges Evakuieren mit einer Drehschieberpumpe mit einer Saugleistung von  $1 \text{ m}^3/\text{h}$  notwendig.

10

15

### **Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)**

Der in Beispiel 1 erhaltene Schaum wird 24 Stunden nach dem Ende der Abbindezeit auf 50% seines ursprünglichen freigeschäumten Volumens komprimiert. Die Oberfläche des dadurch erhaltenen Polyurethanformkörpers ist weich und instabil. Er weist eine nach DIN 53421-84 bestimmte Druckfestigkeit von 0,14 MPa auf.

20

Die Beispiele zeigen, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Polyurethanformkörper mit hervorragenden Dämmeigenschaften im Vakuum bei gleichzeitig hoher Druckfestigkeit erhalten werden.

25

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von feinzelligen Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen, bei dem
- 5
- a) ein offenzelliger Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaum durch Vermischen einer geeigneten Polyolformulierung mit einem Polyisocyanat hergestellt wird, und
- 10
- b) der so erhaltene Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaum nach Ablauf von 80 bis 200 % der Abbindezeit auf 5 bis 95 % seines Ausgangsvolumens komprimiert wird.
- 15
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem der Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaum während des Komprimierens evakuiert wird.
3. Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaum, erhältlich nach Anspruch 1 oder 2.
- 20
4. Verwendung des nach Anspruch 1 oder 2 hergestellten Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaums in Vakuumdämmungen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/03119

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08J9/36 B29C44/56 //C08L75/04

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)  
 IPC 7 C08J B29C

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 27986 A (DOW CHEMICAL CO) 7 August 1997 (1997-08-07) page 5, line 24-30 page 10; examples 3,3A; table 1 claims	1-4
A	US 4 816 494 A (WATSON JR STUART L ET AL) 28 March 1989 (1989-03-28) column 8, line 36-41; example 1; table 1 claims	1-4

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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

24 August 2000

Date of mailing of the international search report

05/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Oudot, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/03119

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9727986 A	07-08-1997	US 5977197 A	02-11-1999
US 4816494 A	28-03-1989	CA 1320793 A	27-07-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03119

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C08J9/36 B29C44/56 //C08L75/04

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J B29C

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

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 27986 A (DOW CHEMICAL CO) 7. August 1997 (1997-08-07) Seite 5, Zeile 24-30 Seite 10; Beispiele 3,3A; Tabelle 1 Ansprüche	1-4
A	US 4 816 494 A (WATSON JR STUART L ET AL) 28. März 1989 (1989-03-28) Spalte 8, Zeile 36-41; Beispiel 1; Tabelle 1 Ansprüche	1-4

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" 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

24. August 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/09/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Oudot, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03119

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9727986 A	07-08-1997	US 5977197 A	02-11-1999
US 4816494 A	28-03-1989	CA 1320793 A	27-07-1993