

(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  
07. Dezember 2017 (07.12.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2017/207687 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/48 (2006.01) C08G 18/18 (2006.01)  
C08G 18/50 (2006.01) C08G 18/32 (2006.01)  
C08G 18/66 (2006.01) C08G 18/40 (2006.01)  
C08G 18/72 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)  
C08G 18/76 (2006.01) C08K 5/25 (2006.01)  
C08G 18/79 (2006.01) C08G 101/00 (2006.01)  
C08G 18/12 (2006.01)

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).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/063297

(22) Internationales Anmeldedatum:  
01. Juni 2017 (01.06.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
16172951.2 03. Juni 2016 (03.06.2016) EP

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

(72) Erfinder: TOMOVIC, Zeljko; Alter Garten 4, 49448  
Lemfoerde (DE). OTERO MARTINEZ, Iran; Stemwe-  
derbergstr. 96, 32351 Stemwede (DE).

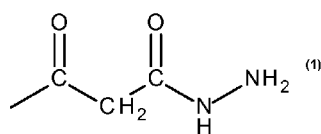
(74) Anwalt: BASF IP ASSOCIATION; BASF SE, G-FLP -  
C006, 67056 Ludwigshafen (DE).

(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, 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,

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: POLYURETHANES HAVING A REDUCED ALDEHYDE EMISSION

(54) Bezeichnung: POLYURETHANE MIT REDUZIERTER ALDEHYDEMISSION



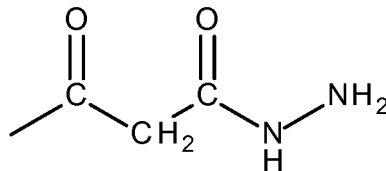
(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing polyurethanes, in which method (a) polyisocyanate, (b) polymeric compounds comprising groups that are reactive to isocyanates, (c) catalysts, (d) compounds of general formula R(-S)<sub>n</sub>, where R represents any group, n represents any number between 1 and 8, and S represents a group according to formula 1: and optionally (e) blowing agents, (f) chain lengthening- and/or crosslinking agents and (g) auxiliaries and/or additives are mixed to form a reaction mixture, and the reaction mixture is allowed to fully react to form the polyurethane.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen bei dem man (a) Polyisocyanat, (b) polymeren Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, (c) Katalysatoren, (d) Verbindungen der allgemeinen Formel R(-S)<sub>n</sub>, wobei R für einen beliebigen Rest, n für eine beliebige Zahl von 1 bis 8 und S für einen Rest gemäß Formel 1 steht: und gegebenenfalls (e) Treibmittel, (f) Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel und (g) Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe zu einer Reaktionsmischung vermischt und die Reaktionsmischung zum Polyurethan ausreagieren lässt.

WO 2017/207687 A1

## Polyurethane mit reduzierter Aldehydemission

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen bei dem man (a) Polyisocyanat, (b) polymeren Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, (c) Katalysatoren, (d) Verbindungen der allgemeinen Formel  $R(-S)_n$ , wobei R für einen beliebigen Rest, n für eine beliebige Zahl von 1 bis 8 und S für einen Rest gemäß Formel 1 steht:



Formel 1,

und gegebenenfalls (e) Treibmittel, (f) Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel und (g) Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe zu einer Reaktionsmischung vermischt und die Reaktionsmischung zum Polyurethan ausreagieren lässt. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung ein Polyurethan, herstellbar nach einem solchen Verfahren sowie die Verwendung eines solchen Polyurethanes in geschlossenen Räumen, beispielsweise in Verkehrsmitteln.

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

Dabei ist bekannt, dass Polyurethane zu Emissionen organischer Substanzen neigen, die zu Geruchsbelästigungen oder im Fall von hohen Konzentrationen zu Unwohlsein führen können. Dabei sind insbesondere abgeschlossene Räume, beispielsweise im Innern von Gebäuden oder Fahrzeugen, beispielsweise Automobilen besonders betroffen. Ein Beispiel für solche Emissionen ist die Emission von Aldehyden. Dabei gibt es bereits unterschiedliche Ansätze zur Verringerung der Aldehydemissionen.

So beschreibt beispielsweise EP 1428847, dass Aldehydemissionen durch nachträgliche Zugabe von polymeren Stoffen mit primären und/oder sekundären Aminogruppen vermindert werden können. Verantwortlich für die Reduktion der Emissionen sind die Aminogruppen im Polymer. Da diese gegenüber Isocyanat reaktiv sind und größtenteils durch Reaktion mit dem Isocyanat deaktiviert werden, sollte der polymere Wirkstoff auf den bereits hergestellten Schaum gegeben werden. Nachteilig ist hier ein umständliches Verfahren mit einem Zusatz-

lichen Schritt der Nachbehandlung des Schaumstoffs. Der Einsatz in kompakten Systemen oder geschlossenzelligen Schaumstoffen ist nicht möglich.

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

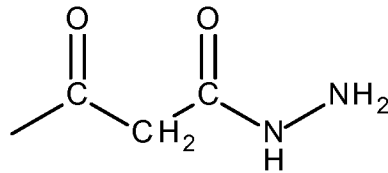
15 Aus US 2006/0141236 ist der Einsatz von Hydrazinverbindungen in Polyurethanen als Aldehydfänger beschrieben. Dabei wird die aktive Substanz direkt in die Polyolkomponente gegeben. In den Beispielen wird der Einsatz von Acethydrazid, Carbohydrazid und Adipinsäure-dihydrazid beschrieben. Dadurch werden Reduktionen der Aldehydemissionen von 60 bis 70 % erhalten.

20 WO 2015082316 beschreibt den Einsatz von CH-Aciden Verbindungen der allgemeinen Formel  $R^1-CH_2-R^2$ , wobei  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen elektronenziehenden Rest steht, zur Reduktion von Formaldehydemissionen in Kombination mit einbaubaren Katalysatoren. Dabei kann Formaldehyd wirksam reduziert werden, allerdings zeigen die Schaumstoffproben immer noch hohe Emissionen flüchtiger, organischer Substanzen (VOC).

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

35 Überraschenderweise konnte die erfindungsgemäße Aufgabe gelöst werden durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen bei dem man (a) Polyisocyanat, (b) polymeren Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, (c) Katalysatoren, (d) Verbindungen der allgemeinen Formel  $R(-S)_n$ , wobei R für einen beliebigen Rest, n für eine beliebige Zahl von 1 bis 8 und S für einen Rest gemäß Formel 1 steht:

3



Formel 1,

und gegebenenfalls (e) Treibmittel, (f) Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel und (g) Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe zu einer Reaktionsmischung vermischt und die Reaktionsmischung zum Polyurethan ausreagieren lässt. Weiter ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Polyurethan, erhältlich nach einem solchen Verfahren sowie die Verwendung des erfindungsgemäßen Polyurethans in geschlossenen Räumen, beispielsweise in Verkehrsmitteln.

Polyurethan im Sinn der Erfindung umfasst alle bekannten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte. Diese umfassen Additionsprodukte aus Isocyanat und Alkohol sowie modifizierte Polyurethane, die Isocyanurat-, Allophanat-, Harnstoff-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Biuretstrukturen und weitere Isocyanatadditionsprodukte enthalten können. Diese erfindungsgemäßen Polyurethane umfassen insbesondere massive Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, wie Duromere, und Schaumstoffe auf Basis von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, wie Weichschaumstoffe, Halbhartschaumstoffe, Hartschaumstoffe oder Integralschaumstoffe sowie Polyurethanbeschichtungen und Bindemittel. Weiter sind unter Polyurethanen im Sinn der Erfindung Polymerblends, enthaltend Polyurethane und weitere Polymere, sowie Schaumstoffe aus diesen Polymerblends zu verstehen. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Polyurethane Polyurethanschaumstoffe oder massive Polyurethane, die, abgesehen von den im Folgenden erläuterten Polyurethanbausteinen (a) bis (g) keine weiteren Polymere enthalten.

Im Rahmen der Erfindung werden unter Polyurethan-Schaumstoffen Schaumstoffe gemäß DIN 7726 verstanden. Dabei weisen erfindungsgemäße Polyurethan-Weichschaumstoffe eine Druckspannung bei 10 % Stauchung bzw. Druckfestigkeit nach DIN 53 421 / DIN EN ISO 604 von 15 kPa und kleiner, vorzugsweise 1 bis 14 kPa und insbesondere 4 bis 14 kPa auf. Erfindungsgemäße Polyurethan-Halbhartschaumstoffe weisen eine Druckspannung bei 10 % Stauchung nach DIN 53 421 / DIN EN ISO 604 von größer 15 bis kleiner 80 kPa auf. Erfindungsgemäße Polyurethan-Halbhartschaumstoffe und Polyurethan-Weichschaumstoffe verfügen nach DIN ISO 4590 über eine Offenzelligkeit von vorzugsweise größer 85 %, besonders bevorzugt größer 90 %. Weitere Details zu erfindungsgemäßen Polyurethan-Weichschaumstoffen und Polyurethan-Halbhartschaumstoffen finden sich im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 5.

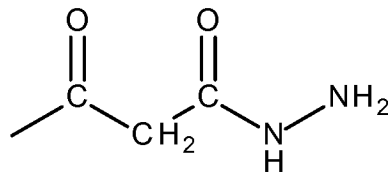
Die erfindungsgemäßen Polyurethan-Hartschaumstoffe weisen eine Druckspannung bei 10 % Stauchung von größer gleich 80 kPa, bevorzugt größer gleich 120 kPa, besonders bevorzugt größer gleich 150 kPa auf. Weiterhin verfügt der Polyurethan-Hartschaumstoff nach DIN ISO 4590 über eine Geschlossenzelligkeit von größer 80%, bevorzugt größer 90 %. Weitere

Details zu erfindungsgemäßen Polyurethan-Hartschaumstoffen finden sich im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 6.

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

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

Dabei werden erfindungsgemäße Polyurethane erhalten indem man Polyisocyanate (a) mit polymeren Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen (b), Katalysatoren (c), Verbindungen (d) der allgemeinen Formel  $R(-S)_n$ , wobei R für einen beliebigen Rest, n für eine beliebige Zahl von 1 bis 8 und S für einen Rest gemäß Formel 1 steht:



Formel 1,

und gegebenenfalls Treibmittel (e), Kettenverlängerer (f) und sonstigen Hilfs- und Zusatzstoffen (g) zu einer Reaktionsmischung vermischt und ausreagieren lässt.

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

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Polyurethan ein massives Polyurethan mit einer Dichte von vorzugsweise mehr als 850 g/L, vorzugsweise 900 bis 1400

g/L und besonders bevorzugt 1000 bis 1300 g/L. Dabei wird ein massives Polyurethan ohne Zugabe eines Treibmittels erhalten. Geringe Mengen an Treibmittel, beispielsweise Wasser, das herstellungsbedingt in den Polyolen enthalten ist, ist dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht als Treibmittelzugabe zu verstehen. Vorzugsweise enthält die Reaktionsmischung zur Herstellung des kompakten Polyurethans weniger als 0,2 Gew.-%, besonders  
5 bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,05 Gew.-% Wasser.

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

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane verwendeten Polyisocyanatkomponenten (a) umfassen alle zur Herstellung von Polyurethanen bekannten Polyisocyanate. Diese umfassen die aus dem Stand der Technik bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen  
20 und aromatischen zwei- oder mehrwertigen Isocyanate sowie beliebige Mischungen daraus. Beispiele sind 2,2'-, 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, die Mischungen aus monomeren Diphenylmethandiisocyanaten und höherkernigen Homologen des Diphenylmethandiisocyanats (Polymer-MDI), Isophorondiisocyanat (IPDI) oder dessen Oligomere, 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) oder deren Mischungen, Tetramethylendiisocyanat oder  
25 dessen Oligomere, Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder dessen Oligomere, Naphtylendiisocyanat (NDI) oder Mischungen daraus.

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

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

40 Polymere Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen (a-2) und Kettenverlängerungsmittel (a3) sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben im

"Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane", Carl Hanser-Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.1. So können beispielsweise als Polymere Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen (a-2) auch die nachfolgend unter (b) beschriebenen Polymere Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen eingesetzt werden.

5

Als polymere Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen (b) können alle bekannten Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen eingesetzt werden, beispielsweise solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 15000 g/mol. So können beispielsweise

10 Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der Polyetherpolyole, Polyesterpolyole oder Mischungen daraus, verwendet werden.

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

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

15

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

25 1993, Kapitel 3.1 angegeben.

25

Neben den beschriebenen Polyetherolen und Polyesterolen können auch füllstoffhaltige Polyetherole oder Polyesterole, auch als Polymerpolyetherole oder Polymerpolyesterole bezeichnet, eingesetzt werden. Solche Verbindungen enthalten vorzugsweise dispergierte Partikel aus thermoplastischen Kunststoffen, beispielsweise aufgebaut aus olefinischen Monomeren, wie Acrylnitril, Styrol, (Meth)Acrylaten, (Meth)Acrylsäure und/oder Acrylamid. Solche Füllstoffhaltigen Polyole sind bekannt und kommerziell erhältlich. Ihre Herstellung ist beispielweise beschrieben in DE 111 394, US 3 304 273, US 3 383 351, US 3 523 093, DE 1 152 536, DE 1 152 537 WO 2008/055952 und WO2009/128279.

35

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

Katalysatoren c) beschleunigen die Reaktion der Polyole (b) und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmittel (f) sowie chemischem Treibmittel (e) mit den organischen, gegebenenfalls modifizierten Polyisocyanaten (a) stark. Dabei enthalten die Katalysatoren (c) vorzugsweise einbaubare Aminkatalysatoren.

40

Als übliche Katalysatoren, die zur Herstellung der Polyurethane eingesetzt werden können, 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'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexandiamin, Pentamethyl-diethylentriamin, Tetramethyl-diaminoethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan, und vorzugsweise 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan und Alkanolaminverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und Dimethylethanolamin, genannt. Ebenso kommen organische Metallverbindungen in Betracht, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Dialkylzinn(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutyl-zinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat, sowie Bismutcarboxylate, wie Bismut(III)-neodecanoat, Bismut-2-ethylhexanoat und Bismutoctanoat oder Mischungen davon. Die organischen Metallverbindungen können allein oder vorzugsweise in Kombination mit stark basischen Aminen eingesetzt werden. Handelt es sich bei der Komponente (b) um einen Ester, werden vorzugsweise ausschließlich Aminkatalysatoren eingesetzt.

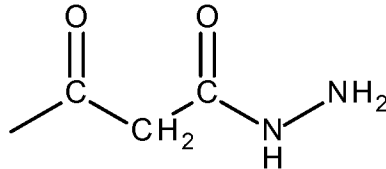
Einbaubare Aminkatalysatoren weisen mindestens eine, vorzugsweise 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen, wie primäre Amingruppen, sekundäre Amingruppen, Hydroxylgruppen, Amide oder Harnstoffgruppen, vorzugsweise primäre Amingruppen, sekundäre Amingruppen, Hydroxylgruppen, auf. Einbaubare Aminkatalysatoren werden meist zur Herstellung emissionsarmer Polyurethane eingesetzt, die insbesondere im Automobilinnenbereich eingesetzt werden. Solche Katalysatoren sind bekannt und beispielsweise in EP1888664 beschrieben. Diese umfassen Verbindungen, die neben der bzw. den gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen vorzugsweise eine oder mehrere tertiäre Aminogruppen aufweisen. Vorzugsweise trägt mindestens eine der tertiären Aminogruppen der einbaubaren Katalysatoren mindestens zwei aliphatische Kohlenwasserstoffreste, vorzugsweise mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest, besonders bevorzugt mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest. Besonders bevorzugt tragen die tertiären Aminogruppen zwei Reste, unabhängig voneinander ausgewählt aus Methyl- und Ethylrest sowie einen weiteren organischen Rest. Beispiele für einsetzbare einbaubare Katalysatoren sind Bisdimethylaminopropylharnstoff, Bis(N,N-Dimethylaminoethoxyethyl)carbamat, Dimethylaminopropylharnstoff, N,N,N-Trimethyl-N-hydroxyethylbis(aminopropylether), N,N,N-Trimethyl-N-hydroxyethylbis(aminoethylether), Diethylethanolamin, Bis(N,N-dimethyl-3-aminopropyl)amin, Dimethylaminopropylamin, 3-Dimethylaminopropyl-N,N-dimethylpropan-1,3-diamin, Dimethyl-2-(2-aminoethoxyethanol), (1,3-Bis(dimethylamino)-propan-2-ol), N,N-Bis-(3-dimethylamino-propyl)-N-isopropanolamin, Bis-(dimethylaminopropyl)-2-hydroxyethylamin, N,N,N-Trimethyl-N-(3-aminopropyl)-bis(aminoethylether), 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane-2-methanol und 3-Dimethylaminoisopropyl-diisopropanolamin oder Mischungen davon.



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

5

Als Komponente (d) wird eine Verbindung der allgemeinen Formel  $R(-S)_n$  eingesetzt, wobei R für einen beliebigen Rest, n für eine beliebige Zahl von 1 bis 8 und S für einen Rest gemäß Formel 1 steht:



10

Formel 1

Vorzugsweise enthält der Rest R Wasserstoffatome und Kohlenstoff, Stickstoff und/oder Sauerstoffatome. Beispielsweise kann R für einen Kohlenwasserstoffrest, einen Polyetherrest oder einen Polyesterrest stehen, beispielsweise einen Polyetherrest oder Polyesterrest der einer der polymeren Verbindungen mit gegenüber isocyanat reaktiven Gruppen (b) entspricht, wobei eines oder mehrere der endständigen Wasserstoffatome durch eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) ersetzt ist. Bei  $n=1$  steht R beispielsweise für einen Rest, ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $-NH_2$ ,  $-NH-NH_2$ ,  $-NH-NH-R^3$ ,  $-NH-R^4$ ,  $-NR^5R^6$ ,  $-OR^7$  oder  $-R^8$ , wobei  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, die substituiert sein können, und n für eine ganze Zahl von 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 6. In einer bevorzugten Ausführungsform steht für  $n=1$  R für  $-CH_3$ ,  $-OCH_3$ ,  $-C_2H_5$ ,  $-OC_2H_5$ ,  $-C_3H_7$ ,  $-OC_3H_7$ ,  $-C_1H_{2l+1}$ ,  $-O-C_1H_{2l+1}$ ,  $-O-C_1H_{2l}OH$ ,  $-O-(C_2H_4O)_mH$ ,  $-O-(C_3H_6O)_mH$ ,  $-O-(C_4H_8O)_mH$ ,  $-NHCH_3$ ,  $-NH-C_1H_{2l+1}$ ,  $-NH-(C_2H_4O)_mH$ ,  $-NH-(C_3H_6O)_mH$ ,  $-NH-C_1H_{2l}-NH_2$ ,  $-NH-C_1H_{2l}-OH$ ,  $-NH-(C_2H_4O)_m-C_2H_4NH_2$ ,  $-NH-(C_3H_6O)_m-C_3H_6NH_2$ ,  $-NH-(C_4H_8O)_m-C_4H_8NH_2$ ,  $-NH-NH-C_1H_{2l+1}$ ,  $-NH-NH-C_1H_{2l}OH$ ,  $-NH-NH-C_1H_{2l}NH_2$ ,  $-NH-NH-(C_2H_4O)_mH$ ,  $-NH-NH-(C_2H_4O)_m-C_2H_4NH_2$ ,  $-NH-NH-(C_3H_6O)_mH$ ,  $-NH-NH-(C_3H_6O)_m-C_3H_6NH_2$ ,  $-NH_2$  und besonders bevorzugt für  $-NH-NH_2$ . Dabei steht l für ganze Zahlen von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 und m für ganze Zahlen von 1 bis 50, bevorzugt von 1 bis 25.

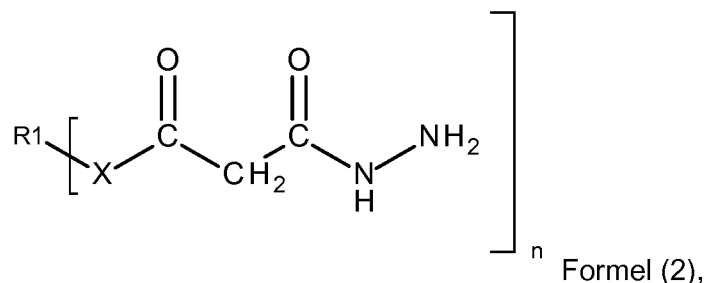
15

20

25

30

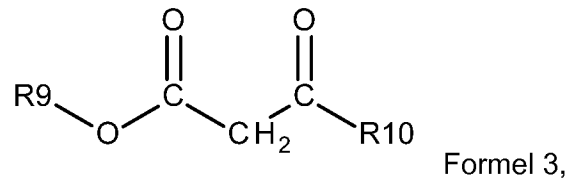
Für  $n=2$  bis 8, vorzugsweise  $n=2$  bis 6, und besonders bevorzugt  $n=2$  entspricht die Verbindung (d) vorzugsweise der allgemeinen Formel 2:



Formel (2),

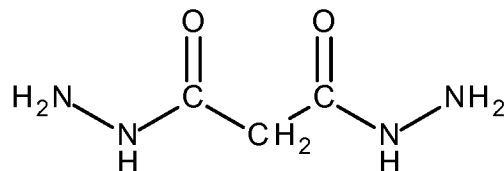
wobei X für O, S, NH-NH, oder N-R<sup>2</sup> steht, wobei R<sup>2</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, die substituiert sein können und vorzugsweise für Wasserstoff steht. R<sup>1</sup> steht für einen Kohlenwasserstoffrest, der substituiert sein kann und vorzugsweise für einen Polyetherrest vorzugsweise auf Basis von Etylenoxid oder Propylenoxid, oder einen Polyesterrest, jeweils mit der Funktionalität n, beispielsweise einen Polyetherrest oder Polyesterrest der einer der polymeren Verbindungen mit gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen (b) entspricht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Verbindung der allgemeinen Formel 2 durch die Veresterung eines mehrwertigen Alkohols, beispielsweise eines Glycols, wie Ethylenglycol oder Propylenglycol, eines oligomeren mehrwertigen Alkohols, wie Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dipropylenglycol oder Triethylenglycol oder eines polymeren Alkylenoxids oder höherwertiger Alkohole, wie Trimethylolpropan, Glycerin, Neopentylglykol, 2-methyl-1,3-prpandiol, 3-methyl-1,5-pentandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hehandiol, Pentaerythrite, Sorbitol, oder Saccharose mit einer Verbindungen der Formel 3 erhalten:



wobei R<sup>9</sup> für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest, vorzugsweise einen Methyl-, einen Ethyl- oder einen Propylrest steht und R<sup>10</sup> für -OR<sup>9</sup>, OH oder für -NH-NH<sub>2</sub> steht. Falls R<sup>10</sup> für OH oder -OR<sup>9</sup> steht, wird die Verbindung der allgemeinen Formel 1 durch anschließende Umsetzung mit H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub> erhalten.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird Malonsäuredihydrazid als Verbindung (d) eingesetzt. Dieses entspricht der chemischen Formel:



Die Verbindung (d) der allgemeinen Formel R(-S)<sub>n</sub> wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-% und insbesondere 0.1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) bis (f), eingesetzt. Dabei kann die Verbindung (d) als Reinsubstanz oder in Form einer Lösung oder einer Dispersion eingesetzt werden. Als Lösungs- / Dispersionsmittel können beispielsweise Kettenverlängerungs- oder Vernetzungsmittel (f), polymere Verbindungen oder Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen (b), Polyisocyanate (a) oder Wasser eingesetzt werden. Weiter können auch die Isocyanate (a) als Lösungs- oder Dispersionsmittel eingesetzt werden, insbesondere für Verbindungen (d), die keinen negati-

ven Einfluss auf die Lagerstabilität der Isocyanate (a) haben. Besonders bevorzugt wird die Verbindung (d) in Form einer Wasserlösung eingesetzt.

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

Als Kettenverlängerer und Vernetzungsmittel (f) können Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen eingesetzt werden, die ein Molekulargewicht von  
25 weniger als 400 g/mol aufweisen, wobei Moleküle mit zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen als Kettenverlängerer und Moleküle mit mehr als zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Wasserstoffen als Vernetzer bezeichnet werden. Dabei kann jedoch auch auf das Kettenverlängerungs- oder Vernetzungsmittel verzichtet werden. Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften, z.B. der Härte, kann sich allerdings der Zusatz von  
30 Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen.

Wenn Kettenverlängerer und/oder Vernetzungsmittel eingesetzt werden sollen, werden diese üblicherweise in Mengen von 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 1,5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (f), eingesetzt.  
35

Werden Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel (f) eingesetzt, können die bei der Herstellung von Polyurethanen bekannten Kettenverlängerer und/oder Vernetzer eingesetzt werden. Dies sind vorzugsweise niedermolekulare Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven funktionellen Gruppen, beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, Glycol und Diamine. Weitere mögliche niedermolekulare Kettenverlängerungsmittel und/oder  
40

Vernetzungsmittel sind beispielsweise im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.2 und 3.3.2 angegeben.

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

Im Allgemeinen werden bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Polyurethans die Polyisocyanate (a), die Polyole (b), Verbindungen (d) der allgemeinen Formel  $R(-S)_n$ , wobei R, S und n wie oben angegeben definiert sind, und, falls eingesetzt die Treibmittel (e) und Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel (f) in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, dass das Äquivalenz-Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate (a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Komponenten (b), (c), (d) und gegebenenfalls (e) und (f) 0,75 bis 1,5:1, vorzugsweise 0,80 bis 1,25:1 beträgt. Falls die zelligen Kunststoffe  
15 zumindest teilweise Isocyanuratgruppen enthalten, wird üblicherweise ein Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate (a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Komponente (b), (c), (d) und gegebenenfalls (e) und (f) von 1,5 bis 20:1, vorzugsweise 1,5 bis 8:1 verwendet. Ein Verhältnis von 1:1 entspricht dabei einem Isocyanatindex von 100.

Die speziellen Ausgangssubstanzen (a) bis (g) für die Herstellung von erfindungsgemäßen Polyurethanen unterscheiden sich jeweils quantitativ und qualitativ nur geringfügig wenn als  
25 erfindungsgemäßes Polyurethan ein thermoplastisches Polyurethan, ein Weichschaumstoff, ein Halbhartschaumstoff, ein Hartschaumstoff oder ein Integralschaumstoff hergestellt werden soll. So werden beispielsweise für die Herstellung von massiven Polyurethanen keine Treibmittel eingesetzt sowie für thermoplastisches Polyurethan überwiegend streng difunktionelle Ausgangssubstanzen eingesetzt. Weiter lässt sich beispielsweise über die Funktionalität und die Kettenlänge der höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen die Elastizität und Härte des erfindungsgemäßen Polyurethans variieren. Solche Modifikationen sind dem Fachmann bekannt.

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

Neben dem erfindungsgemäßen Verfahren ist auch ein Polyurethan, erhältlich nach einem erfindungsgemäßen Verfahren Gegenstand der Erfindung. Die erfindungsgemäßen Polyurethane werden vorzugsweise in geschlossenen Räumen eingesetzt, beispielsweise als thermische Isoliermaterialien in Wohngebäuden, wie Isolierungen für Rohre und Kühlelemente, im Möbelbau, beispielsweise als Dekorelemente oder als Sitzpolster, als Matratzen sowie im Innenraum von Fahrzeugen, beispielsweise im Automobilinnenraum, beispielsweise als Lenkräder, Armaturenbretter, Türverkleidungen, Teppichhinterschäumungen, akustische Schaumstoffe, wie Dachhimmel, sowie Kopfstützen oder Schaltknäufe. Dabei sind für erfindungsgemäße Polyurethane sowohl die Formaldehyd als auch Acetaldehydemissionen deutlich gegenüber einem Referenzprodukt ohne Additiv aber auch gegenüber Additiven zur Aldehydreduktion aus dem Stand der Technik reduziert. Weiter emittieren erfindungsgemäße Polyurethane nur sehr geringe Mengen an flüchtigen, organischen Verbindungen (VOC) gemäß VDA 278 und VDA 277. Dabei sind Verbindungen (d) und insbesondere Malonsäuredihydrazid temperaturstabil. Dadurch verliert diese Verbindung auch bei Reaktionstemperaturen von bis zu 200 °C, die bei der Herstellung bestimmter Polyurethanschaumstoffe auftreten können, nicht an Aktivität.

Die Erfindung soll im Folgenden anhand von Beispielen verdeutlicht werden.

20 Ausgangsmaterialien:

Polyol 1: Glyceringestartetes Polyetherpolyol auf Basis von Ethylenoxid und Propylenoxid mit einer mittleren OH-Zahl von 27 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 2,5 und einem Propylenoxidgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyethers, von 78 Gew.-%.

Polyol 2: Glyceringestartetes Polyetherpolyol auf Basis von Ethylenoxid und Propylenoxid mit einer mittleren OH-Zahl von 35 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 2,7 und einem Propylenoxidgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyethers, von 85 Gew.-%.

30 Polyol 3: Glyceringestartetes Polyetherpolyol auf Basis von Ethylenoxid und Propylenoxid mit einer mittleren OH-Zahl von 42 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 2,7 und einem Propylenoxidgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyethers, von 25 Gew.-%.

35 Polyol 4: Glyceringestartetes Polyetherpolyol auf Basis von Ethylenoxid und Propylenoxid mit einer mittleren OH-Zahl von 28 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 2,7 und einem Propylenoxidgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyethers, von 84 Gew.-%.

Polyol 5: Polyetherpolyol mit einer OH-Zahl 250 mg KOH/g und einer mittleren Funktionalität von 2,0 auf Basis von Polyol 4 (35 Gew.-%), Propylenoxid (45 Gew.-%) und Dimethylaminopropylamin (20 Gew.-%).

40 Polyol 6: Polyesterpolyol aus Adipinsäure, 1,4-Butandiol, Isophthalsäure und Monoethylenglykol mit einer mittleren OH-Zahl von 55 mg KOH/g.

TEOA: Triethanolamin  
Isopur SU-12021: Schwarzpaste der Firma ISL-Chemie  
Emulgator: Halbester eines Maleinsäure-Olefin-Copolymers  
Jeffcat® ZF10: Katalysator der Firma Huntsman

5

## Additive

- V1: Adipinsäuredihydrazide  
V2: Bernsteinsäuredihydrazid  
10 V3: Carbodihydrazide  
V4: Acethydrazide  
V5: Trimethylolpropan-triacetoacetat  
A1: Malonsäuredihydrazid
- 15 Iso 1: Polymeres Diphenylmethandiisocyanat (PMDI) mit einem NCO-gehalt von 31,5 Gew.-% und einer mittleren Funktionalität von 2,7.  
Iso 2: Prepolymer aus Methyldiphenyldiisocyanat, dipropylenglykol und polyetherpolyol mit einer mittleren OH-Zahl von 250 mg KOH/g, einer Funktionalität von 2 und einem Propylenoxydgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyethers, von 83 Gew.-%, NCO-Gehalt von 23 Gew.-% und einer mittleren Funktionalität von 2.  
20 Iso 3: Mischung aus Methyldiphenyldiisocyanat und dem entsprechenden Carbodiimid mit einem NCO-Gehalt von 29,5 Gew.-% und einer mittleren Funktionalität von 2,2.

Die Mischung A wurde durch Vermischen von folgenden Komponenten hergestellt:

- 25 50.0 Gew.-Teile Polyol 1  
34.3 Gew.-Teile Polyol 2  
2.0 Gew.-Teile Polyol 3  
3.0 Gew.-Teile Polyol 5  
6.0 Gew.-Teile Polyol 6  
30 0.5 Gew.-Teile TEOA  
0.5 Gew.-Teile Emulgator  
0.5 Gew.-Teile Isopur SU-12021  
2.9 Gew.-Teile Wasser  
0.3 Gew.-Teile Jeffcat ZF10  
35 0.3-1.2 Gew.-Teile Verbindungen V1-V5 und A1 gemäß Tabelle 1

Dabei wurden die Additive V1-V4 und A1 in Form wässriger Lösungen eingesetzt, V5 wurde als Reinsubstanz in flüssiger Form eingesetzt. Der Gesamtwassergehalt der Mischung A wurde auf 2,9 Gew.-Teile eingestellt.

40

Die Isocyanat Komponente wurde durch Vermischen von folgenden Komponenten hergestellt:

30.0 Gew.-Teile Iso 1  
 35.0 Gew.-Teile Iso 2  
 35.0 Gew.-Teile Iso 3

- 5 Die Mischung A und die Isocyanat-Komponente sowie die Additive gemäß Tabelle 1 wurden bei einem Isocyanatindex von 100 miteinander vermischt und in eine geschlossene Form gegeben, so dass Formteile mit einer mittleren Dichte von 120 g/L erhalten wurden.

10 Zur Bestimmung von Formaldehyd und Acetaldehyd wurde analog ASTM D-5116-06 vorgegangen. Die Kammergröße betrug 4,7 Litern. Als Polyurethanproben wurden Stücke mit einer Größe von 110 mm x 100 mm x 25 mm aus dem Innern des Schaumstoffs eingesetzt. Die Temperatur in der Meßkammer betrug während der Messung 65 °C, die relative Luftfeuchtigkeit 50 %. Die Luftaustauschrate betrug 3,0 Liter pro Stunde. Der Abluftstrom mit flüchtigen Aldehyden aus dem Polyurethan wurden über 120 Minuten durch  
 15 eine Kartusche mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin beschichtetes Silika geleitet. Die DNPH-Kartusche wurde anschließend mit einem Gemisch von Acetonitril und Wasser eluiert. Die Konzentration von Formaldehyd und Acetaldehyd im Eluat wurde mittels HPLC bestimmt. Nach diesem Aufbau liegt die Nachweisgrenze für Formaldehydemissionen bei  $\leq 11 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und für Acetaldehydemissionen bei  $\leq 6 \mu\text{g}/\text{m}^3$

20

Tabelle 1: In der Kammer bestimmte Formaldehydwerte von Halbhart-Schäume ohne Zugabe von Additiven (Referenz) sowie bei Zugabe der jeweiligen Additiven V1 – V5 und A1 in den angegebenen Konzentrationen, jeweils angegeben in Gewichtsteilen der oben Angegebenen Mischung A.

25

Tabelle 1

	Gew.-Teile. in A	Formaldehyd ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Acetaldehyd ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Referenz	-	605	266
V1	0.3%	338	113
V2	0.3%	177	157
V3	0.7%	63	131
V4	1.2%	369	195
V5	0.3%	263	235
A1	0.3%	< NG	77

30

Tabelle 1 zeigt, dass durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Additivs A1 (Malonsäuredihydrazid) selbst bei geringen Konzentrationen von 0,3 Gew.-Teilen in der Mischung A die Formaldehydemissionen auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze von  $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$  reduziert werden. Weiter werden durch das Additiv A1 ebenfalls die Acetaldehydemissionen wesentlich reduziert.

Weiter führt der Einsatz von Malonsäuredihydrazid nicht zu einer Erhöhung der flüchtigen organischen Verbindungen VOC gemäß VDA 277. Dis ist in Tabelle 2 belegt:

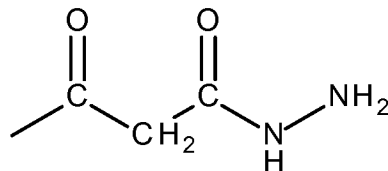
Tabelle 2

	Gew.-Teile in A	VOC Total (ppm)
Referenz	-	10
V5	0.3	72
A1	0.3	10



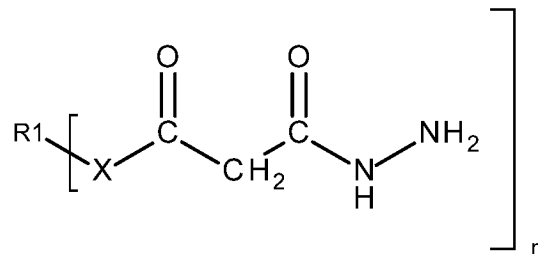
## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen bei dem man
- Polyisocyanat,
  - polymeren Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen,
  - Katalysatoren,
  - Verbindungen der allgemeinen Formel  $R(-S)_n$  und gegebenenfalls
  - Treibmittel,
  - Kettenverlängerungs- und oder Vernetzungsmittel und
  - Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe
- zu einer Reaktionsmischung vermischt und die Reaktionsmischung zum Polyurethan ausreagieren lässt,
- wobei R für einen beliebigen Rest, n für eine beliebige Zahl von 1 bis 8 und S für einen Rest gemäß Formel 1 steht:



Formel 1.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für die Verbindung  $R(-S)_n$  (d) der allgemeinen Formel (2) entspricht



Formel (2),

wobei X für O, S, NH-NH, oder N-R<sup>2</sup> steht, wobei R<sup>2</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, die substituiert sein können, und R1 für einen Kohlenwasserstoffrest, der substituiert sein kann, steht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der allgemeinen Formel  $R(-S)_n$  der Komponente (d) Malonsäuredihydrazid ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (d), bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) bis (f) zu 0.01 bis 5 Gew.-% enthalten ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die polymeren Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen (b) Polyetherole enthalten.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoren (c) einbaubare Aminkatalysatoren enthalten.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als einbaubare Katalysatoren Verbindungen eingesetzt werden, die neben der bzw. den gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen eine oder mehrere tertiäre, aliphatische Aminogruppen aufweisen.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine tertiäre Aminogruppe des einbaubaren Katalysators zwei Reste, unabhängig voneinander ausgewählt aus Methyl- und Ethylrest, sowie einen weiteren organischen Rest trägt.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan ein Polyurethanschaumstoff mit einer mittleren Dichte von 10 bis 850 g/L ist.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan ein kompaktes Polyurethan mit einer mittleren Dichte von mehr als 850 g/L ist.
- 25 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan eine Matratze oder Teil eines Möbelstücks ist.
12. Polyurethan, herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.
- 30 13. Verwendung von Polyurethanen nach Anspruch 12 in geschlossenen Räumen.
14. Verwendung nach Anspruch 13, wobei der geschlossene Raum der Innenraum von Verkehrsmitteln ist.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2017/063297

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
INV.	C08G18/48	C08G18/50	C08G18/66	C08G18/72	C08G18/76
	C08G18/79	C08G18/12	C08G18/18	C08G18/32	C08G18/40
	C08G18/42	C08K5/25			
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.
A	US 2006/141236 A1 (NAKAMURA MASAFUMI [JP] ET AL) 29 June 2006 (2006-06-29) cited in the application paragraphs [0001], [0011], [0014], [0071], [0077] - [0080]; claims; examples -----	1-14
A	US 2013/203880 A1 (GEORGE EMMANUEL [US] ET AL) 8 August 2013 (2013-08-08) cited in the application paragraphs [0001], [0014] - [0024], [0097]; claims; examples -----	1-14
A	JP 2001 187402 A (OTSUKA CHEMICAL CO LTD) 10 July 2001 (2001-07-10) paragraphs [0001], [0008], [0014], [0024]; claims; examples -----	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  1 August 2017	Date of mailing of the international search report  30/08/2017
--	--

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

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/063297

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2006141236	A1	29-06-2006	AU 2005248946 A1	13-07-2006
			BR PI0505635 A	17-07-2007
			CA 2531471 A1	27-06-2006
			CN 1800231 A	12-07-2006
			EP 1674515 A1	28-06-2006
			JP 3959092 B2	15-08-2007
			JP 2006182825 A	13-07-2006
			KR 20060074850 A	03-07-2006
			MX PA05013648 A	04-09-2006
			US 2006141236 A1	29-06-2006
			ZA 200510373 B	31-10-2007
-----				
US 2013203880	A1	08-08-2013	CN 104321360 A	28-01-2015
			EP 2809701 A1	10-12-2014
			EP 3159364 A1	26-04-2017
			US 2013203880 A1	08-08-2013
			WO 2013116092 A1	08-08-2013
-----				
JP 2001187402	A	10-07-2001	JP 3400985 B2	28-04-2003
			JP 2001187402 A	10-07-2001
-----				

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/063297

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
INV.	C08G18/48	C08G18/50	C08G18/66	C08G18/72	C08G18/76
	C08G18/79	C08G18/12	C08G18/18	C08G18/32	C08G18/40
	C08G18/42	C08K5/25			

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.
A	US 2006/141236 A1 (NAKAMURA MASAFUMI [JP] ET AL) 29. Juni 2006 (2006-06-29) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0001], [0011], [0014], [0071], [0077] - [0080]; Ansprüche; Beispiele -----	1-14
A	US 2013/203880 A1 (GEORGE EMMANUEL [US] ET AL) 8. August 2013 (2013-08-08) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0001], [0014] - [0024], [0097]; Ansprüche; Beispiele -----	1-14
A	JP 2001 187402 A (OTSUKA CHEMICAL CO LTD) 10. Juli 2001 (2001-07-10) Absätze [0001], [0008], [0014], [0024]; Ansprüche; Beispiele -----	1-14

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

- |  |   |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <b>1. August 2017</b>	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <b>30/08/2017</b>
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 <b>Eigner, Markus</b>

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/063297

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2006141236	A1	29-06-2006	
		AU 2005248946	A1 13-07-2006
		BR PI0505635	A 17-07-2007
		CA 2531471	A1 27-06-2006
		CN 1800231	A 12-07-2006
		EP 1674515	A1 28-06-2006
		JP 3959092	B2 15-08-2007
		JP 2006182825	A 13-07-2006
		KR 20060074850	A 03-07-2006
		MX PA05013648	A 04-09-2006
		US 2006141236	A1 29-06-2006
		ZA 200510373	B 31-10-2007
-----			
US 2013203880	A1	08-08-2013	
		CN 104321360	A 28-01-2015
		EP 2809701	A1 10-12-2014
		EP 3159364	A1 26-04-2017
		US 2013203880	A1 08-08-2013
		WO 2013116092	A1 08-08-2013
-----			
JP 2001187402	A	10-07-2001	
		JP 3400985	B2 28-04-2003
		JP 2001187402	A 10-07-2001
-----			