

(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
20. Oktober 2022 (20.10.2022)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2022/218657 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/16 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01) C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)

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/EP2022/057460

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. März 2022 (22.03.2022)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
21168269.5 14. April 2021 (14.04.2021) EP

(71) Anmelder: **EVONIK OPERATIONS GMBH** [DE/DE];
Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder: **GLOS, Martin**; Realschulstraße 9, 46325 Bor-
ken (DE). **GRIMMINGER, Jobst**; Mittelweg 8a, 25479
Ellerau (DE).

(74) Anwalt: **EVONIK PATENT ASSOCIATION**; c/o Evo-
nik Industries AG, IP Management, Bau 1042A, PB15,
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (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, IT, JM, 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, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS,
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,

(54) **Title:** PRODUCTION OF HARD POLYURETHANE OR POLYISOCYANURATE FOAM

(54) **Bezeichnung:** HERSTELLUNG VON POLYURETHAN- ODER POLYISOCYANURAT-HARTSCHAUMSTOFF

(57) **Abstract:** The invention relates to a composition for producing hard polyurethane or polyisocyanurate foam, comprising at least one isocyanate component, a polyol component, optionally a foam stabilizer, and optionally blowing agents, wherein the composition contains at least one catalyst that catalyzes the formation of a urethane or isocyanurate bond, said catalyst comprising zinc salts and/or a zinc-containing preparation.

(57) **Zusammenfassung:** Beschrieben wird eine Zusammensetzung zur Herstellung von Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoff, umfassend zumindest eine Isocyanat-Komponente, eine Polyolkomponente, optional einen Schaumstabilisator, optional Treibmittel, wobei die Zusammensetzung mindestens einen Katalysator, der die Ausbildung einer Urethan- oder Isocyanurat-Bindung katalysiert, enthält, wobei dieser Katalysator Zinksalze und/oder eine Zink-haltige Zubereitung umfasst.



WO 2022/218657 A1

Herstellung von Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoff

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Polyurethane (PU) und Polyisocyanurate (PIR), insbesondere der PU- oder PIR-Hartschäume. Insbesondere betrifft sie die Herstellung von PU- oder PIR-Hartschäumen unter Verwendung von Zinksalzen, sowie weiterhin die Verwendung der Schäume, die damit hergestellt wurden. Es handelt sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung um
5 PU- oder PIR-Hartschäume.

Unter Polyurethan (PU) wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere ein Produkt, erhältlich durch Reaktion von Polyisocyanaten und Polyolen bzw. Verbindungen mit Isocyanatreaktiven Gruppen, verstanden. Es können hierbei neben dem Polyurethan auch weitere funktionelle
10 Gruppen gebildet werden, wie z.B. Uretidione, Carbodiimide, Isocyanurate, Allophanate, Biurete, Harnstoffe und/oder Uretimine. Daher werden unter PU im Sinne der vorliegenden Erfindung sowohl Polyurethan als auch Polyisocyanurat, Polyharnstoffe und Uretidion-, Carbodiimid-, Allophanat-, Biuret- und Uretimin-Gruppen enthaltende Polyisocyanat-Reaktionsprodukte verstanden. Unter Polyurethanschaum (PU-Schaum) wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere
15 Schaum verstanden, der als Reaktionsprodukt basierend auf Polyisocyanaten und Polyolen bzw. Verbindungen mit Isocyanatreaktiven Gruppen erhalten wird. Es können hierbei neben dem Namen gebenden Polyurethan auch weitere funktionelle Gruppen gebildet werden, wie z.B. Allophanate, Biurete, Harnstoffe, Carbodiimide, Uretidione, Isocyanurate oder Uretimine.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht insbesondere die Bildung von Polyisocyanuraten im Vordergrund. Diese Reaktion wird als Trimerisierung bezeichnet, da formal drei Isocyanat-Gruppen zu einem Isocyanurat-Ring reagieren. Die Herstellung von PIR-Hartschaum ist in der Literatur beschrieben und erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, zumeist Polyetherole, Polyesterole oder
25 beide, wobei der Isocyanatindex vorzugsweise 180 und größer ist. Dadurch bilden sich zusätzlich zu den Urethanstrukturen, die durch die Umsetzung von Isocyanaten mit Verbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen entstehen, durch Reaktion der Isocyanatgruppen untereinander Isocyanuratstrukturen oder weitere Strukturen, die durch die Reaktion von Isocyanatgruppen mit anderen Gruppen, wie zum Beispiel Polyurethangruppen, entstehen.

Bei der Herstellung von Polyurethan- und Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen werden verschiedene Katalysatoren eingesetzt, um das Reaktionsprofil der Verschäumung und die Gebrauchseigenschaften des Schaumes positiv zu beeinflussen. Dabei ist die Bildung von Polyisocyanuraten vorteilhaft, da diese zu guten mechanischen Eigenschaften (hohe Stauchhärte)
35 und verbesserten flammhemmenden Eigenschaften führen.

Verschiedene Veröffentlichungen bezüglich der Verwendung von Katalysatoren zur Verbesserung der Stauchhärte durch Unterstützung der Trimerisierungsreaktion bei der Herstellung von PU- oder PIR-Hartschäumen sind bekannt.

- 5 In EP 1878493 A1 wird die Verwendung von Carbokationenverbindungen als Trimerisierungskatalysatoren beschrieben, wobei die Anionen auf Di-Carbonylverbindungen basieren. Die Verwendung von Zink-Carboxylaten wird nicht beschrieben.

- 10 Die US 4452829 beschreibt die Herstellung von Sprühschaum unter Einsatz von Triolen mit Molmassen von über 1000g/mol. Hierbei werden Zn-Salze in Kombination mit K-Salzen verwendet um das Cremen, also den Start der PU-Reaktion mit Wasser zu beschleunigen. Es wird zu einem K-haltigen Katalysator noch ein Zn-haltiger Katalysator (Zink-Octoat) zugegeben, um die Cremezeit zu verkürzen, also die Reaktion zu beschleunigen.

- 15 US 4200699 beschreibt Gelkatalysator-Zusammensetzungen für die Herstellung von PU-Hartschäumen enthaltend Zn-, K- und Sb-Carboxylate, wobei vorzugsweise ein weiterer Gelkatalysator aus der Gruppe der tertiären Amine, der anorganischen Zinnverbindungen oder der Organozinn-Verbindungen eingesetzt wird.

- 20 Die EP 1745847 A1 beschreibt Trimerisierungskatalysatoren auf Basis von Kaliumoctoat und Lösungsmitteln, die gegen die Reaktion mit Isocyanaten inert sind.

- 25 In WO 2016/201675 werden Trimerisierungskatalysatoren beschrieben, bestehend aus Zusammensetzungen basierend auf sterisch gehinderten Carboxylaten und tert. Aminen, die eine Isocyanat-reaktive Gruppe tragen.

WO 2010/054317 beschreibt Iminium-Salze als Trimerisierungskatalysatoren.

- 30 Die WO 2013/074907 A1 beschreibt die Verwendung von Tetraalkylguanidin-Salzen aromatischer Carbonsäuren als Katalysatoren für Polyurethan-Schäume.

- 35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, die Bereitstellung von Polyurethan- oder Polysisocyanurat-Hartschaumstoffen zu ermöglichen, die besonders vorteilhafte Gebrauchseigenschaften, wie insbesondere gute Stauchhärte und/oder Eindruckhärte schon nach kurzer Reaktionszeit aufweisen. Dabei sollte allerdings der Einfluss auf das Steigprofil vorzugsweise möglichst gering gehalten werden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass der Einsatz von Zinksalzen und/oder Zink-haltigen Zubereitungen die Lösung dieser Aufgabe ermöglicht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Zusammensetzung zur Herstellung von Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoff, umfassend zumindest eine Isocyanat-Komponente, eine Polyolkomponente, optional einen Schaumstabilisator, optional Treibmittel, wobei die Zusammensetzung mindestens einen Katalysator, der die Ausbildung einer Urethan- oder Isocyanurat-Bindung katalysiert, enthält, und wobei dieser Katalysator Zinksalze und/oder eine Zink-haltige Zubereitung umfasst.

Eine Zink-haltige Zubereitung ist im Sinne dieser Erfindung eine Zubereitung, die Zink enthält. Eine Zubereitung wiederum ist ein Gemenge, Gemisch oder Lösung, das bzw. die aus zwei oder mehr Stoffen besteht. Eine Zink-haltige Zubereitung im Sinne dieser Erfindung ist also eine Zubereitung, die Zink und mindestens einen weiteren Bestandteil enthält.

Diese Zink-haltige Zubereitung kann beliebige weitere Bestandteile umfassen, bevorzugt aber Lösungsmittel und zumindest eine Stickstoff-haltige Verbindung.

Lösungsmittel und die zumindest eine Stickstoff-haltige Verbindung werden weiter unten genauer beschrieben. Eine bevorzugte Zink-haltige Zubereitung im Sinne dieser Erfindung umfasst also Zinksalze, Lösungsmittel und zumindest eine Stickstoff-haltige Verbindung, insbesondere wie jeweils weiter unten definiert.

Es konnte gefunden werden, dass der Einsatz erfindungsgemäßer Zusammensetzungen bei der PU- oder PIR-Hartschaumherstellung zu entsprechenden Hartschäumen mit verbesserten Gebrauchseigenschaften führt. Insbesondere wird die Trimierisierung verbessert, wodurch die Schäume schnell aushärten, das heißt zu einem frühen Zeitpunkt schon eine hohe Stauchhärte und hohe Eindruckhärte aufweisen. Ein besonderer Vorteil der Erfindung liegt weiterhin darin, dass der Einsatz der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen es dennoch ermöglicht, dass der Einfluss auf das Steigprofil möglichst gering gehalten werden kann. Dies ist sehr vorteilhaft, da man sonst Probleme mit der Fließfähigkeit der Reaktionsmischung bekommen kann, was zu erheblichen Verarbeitungsproblemen führt. Mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können die Steigprofile ggf. auch verlangsamt werden, was sehr vielseitige Möglichkeiten zur Anpassung der Reaktivität eines Schaum-Systems ermöglicht.

Der Effekt, dass eine PU-Reaktion durch die Zugabe von Zink-haltigen Verbindungen verlangsamt werden kann, ist überraschend und neu. Nach dem Stand der Technik führen Zink-haltige Verbindungen zur Beschleunigung der Reaktion also zu kürzeren Creme- oder Gelzeiten, wie beispielsweise in US 442829 beschrieben.

Mit der erfindungsgemäßen Lösung können somit PU- oder PIR-Hartschaum basierte Produkte wie z.B. Isolationspanele oder Kühlmöbel mit ganz besonders hoher Qualität hergestellt und die Prozesse zur Herstellung der PU- bzw. PIR-Hartschäume können effizienter gestaltet werden.

Ein zusätzlicher Vorteil der Erfindung ist die gute ökotoxikologische Einstufung der verwendbaren Chemikalien, insbesondere der Zinksalze oder Zink-haltigen Zubereitung. Denn oftmals werden im Stand der Technik Metallverbindungen mit problematischen toxikologischen Eigenschaften eingesetzt (Sn, Pb, etc.).

5

Die Erfindung hat den weiteren Vorteil, dass mit ihrer Hilfe PU- bzw. PIR-Hartschäume hergestellt werden können, die wenig Schaumdefekte aufweisen.

10

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfassen die Zinksalze und/oder Zink-haltige Zubereitungen Zink(II)-Salze, vorzugsweise Zink(II)-Carboxylate, wobei die Carboxylate basieren auf Carbonsäuren enthaltend 1 bis 34 Kohlenstoffe, die auch ungesättigte oder aromatische Einheiten enthalten können, insbesondere umfassend Zink(II)-acetat, Zink(II)-propionat, Zink(II)-pivalat, Zink(II)-2-ethylhexanoat (Zink(II)-octoat), Zink(II)-isononanoat (Zink(II)-3,5,5-trimethylhexanoat), Zink(II)-neodecanoat, Zink(II)-ricinoleat, Zink(II)-palmitat, Zink(II)-stearat, 15 Zink(II)-oleat, Zink(II)-laurat, Zink(II)-napthenat und/oder Zink(II)-benzoat, wobei Zink(II)-acetat und/oder Zink(II)-ricinoleat am meisten bevorzugt sind, und/oder wobei die Carboxylate auch N und O als Hetero-Atome aufweisen können, insbesondere umfassend Zink(II)-laktat, Zink(II)-glycinat, Zink(II)-hippurat und/oder Zink(II)-citrat, und/oder Zink(II)-Seifen, wie insbesondere Zinkoleat, Zinkpalmitat, und/oder Zinkstearat.

20

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen das Zink-Carboxylat in stöchiometrischer Form, also Zn und Carboxylat im molaren Verhältnis von 1 zu 2, das heisst insbesondere keinen Überschuss an Carboxylat bzw. Carbonsäure. Oftmals werden bei technischen Herstellverfahren von Zinksalzen die zugrunde liegenden Säure im Überschuss eingesetzt, so dass 25 das Endprodukt noch einen Überschuss der Säure enthält. Dies ist hier nicht vorteilhaft.

30

Die Gesamteinsatzmenge der Zink-Salze liegen vorzugsweise im Bereich von 0,025 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 1,6 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,2 Gew%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

35

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es ganz besonders bevorzugt, die Zinksalze und/oder Zink-haltige Zubereitung zur Verwendung in PU- oder PIR-Reaktionsmischungen in gelöster Form einzubringen.

Daher werden gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung die erfindungsgemäßen Zinksalze und/oder Zink-haltige Zubereitung in einem Trägermedium dem Reaktionsgemisch zugegeben bzw. die Zink-haltige Zubereitung umfasst vorzugsweise ein Trägermedium. Die Begriffe Trägermedium und Lösungsmittel werden im Sinne dieser Erfindung synonym verwendet.

Insbesondere umfasst eine bevorzugte Zink-haltige Zubereitung Zinksalze, vorzugsweise Zink(II)-Salze, insbesondere Zink(II)-Carboxylat, in einem Trägermedium, insbesondere umfassend Glykole, Alkoxylate und/oder Öle synthetischer und/oder natürlicher Herkunft. Diese entspricht einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung.

5

Grundsätzlich können als Trägermedien alle als Lösungsmittel geeigneten Substanzen verwendet werden. Bevorzugt kommen beispielweise Glykole, Alkoxylate und/oder Öle synthetischer und/oder natürlicher Herkunft zum Einsatz. Es können protische oder aprotische Lösungsmittel verwendet werden.

10

Die erfindungsgemäßen Zink-haltigen Zubereitungen können auch als Teil von Zusammensetzungen mit verschiedenen Trägermedien eingesetzt werden.

15

Die Verwendung der Trägermedien ist bevorzugt, um eine Zink-haltige Zubereitung zur Verfügung zu stellen, die unkompliziert eingesetzt werden kann. Dabei ist eine möglichst niedrige Viskosität bevorzugt, so dass die Zubereitung keine speziellen Anforderungen an Pumpen oder andere technische Geräte zur Verarbeitung stellt. Bevorzugte Viskositäten sind kleiner 10 Pa·s, bevorzugt kleiner 8 Pa·s, besonders bevorzugt kleiner 6 Pa·s, gemessen bei 25°C nach der in DIN 53655 beschriebenen Methode nach Höppler.

20

Weiterhin ist es im Sinne der vorliegenden Erfindung ganz besonders bevorzugt, wenn die erfindungsgemäße Zusammensetzung zusätzlich zumindest eine Stickstoff-haltige Verbindung enthält. Diese kann die Löslichkeit des Zink-salzes im jeweiligen Trägermedium in optimaler Weise unterstützen. Hier können bevorzugt Amine, Amin-Alkoxylate, Aminosäuren und/oder Amine mit mehreren Säure-Funktionen zum Einsatz kommen, insbesondere aber N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylendiamin, N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylendiamin, 2-[[2-[2-(Dimethylamino)ethoxy]ethyl]methylamino]ethanol, Fettamin-Ethoxylate, wie Talkfettamin-Ethoxylat, Cocoamin-Ethoxylat, Cetyl/Stearyl-Amin-Ethoxylat, PEG-3-Talg-Aminopropylamin, PPG-3-Talg-Aminopropylamin, Glycin, Lysin, Arginin, Sarkosin, Ethylendiamintetraacetat und/oder Ethylendiamintriacetat-kokosalkylacetamid, besonders bevorzugt sind Fettamin-Alkoxylate einsetzbar, wobei die zumindest eine Stickstoff-haltige Verbindung insbesondere in der Zink-haltigen Zubereitung enthalten ist. N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylendiamin und/oder N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylendiamin sind am meisten bevorzugt.

35

Diese zusätzlich einsetzbaren Stickstoff-haltigen Verbindungen sind vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gew.-%, enthalten, bezogen auf die gesamte erfindungsgemäße Zusammensetzung.

Eine ganz besonders bevorzugte Zink-haltige Zubereitung umfasst also

- (a) Zink-Salz (vorzugsweise Zink(II)-Salz, insbesondere Zink(II)-Carboxylat, insbesondere wie zuvor beschrieben,
- (b) Trägermedium (insbesondere umfassend Glykole, Alkoxylate oder Öle synthetischer und/oder natürlicher Herkunft) und
- 5 (c) Stickstoff-haltige Verbindung, insbesondere wie zuvor beschrieben, wobei als Stickstoff-haltige Verbindung N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxypropyl)ethyldiamin und/oder N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethyldiamin ganz besonders bevorzugt sind.

Weiterhin entspricht es einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, wenn in der
10 erfindungsgemäßen Zusammensetzung zusätzlich zumindest ein zusätzlicher Trimerisierungskatalysator enthalten ist. Die zusätzlichen Trimerisierungskatalysatoren als solche enthalten selbst kein Zink, sondern werden gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung zusätzlich zugegeben.

15 Mit den zusätzlichen Trimerisierungskatalysatoren kann die Reaktionsgeschwindigkeit gewünschtenfalls auf das gewünschte Maß angepasst werden. Der zusätzliche Trimerisierungskatalysator kann auch Bestandteil der Zink-haltigen Zubereitung sein, was einer bevorzugten Ausführungsform entspricht. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist er kein Bestandteil der Zink-haltigen Zubereitung, sondern wird der erfindungsgemäßen Zusammensetzung
20 separat zugeführt.

Es können im Prinzip alle bekannten Trimerisierungskatalysatoren eingesetzt werden. Besonders geeignete zusätzliche Trimerisierungskatalysatoren sind beispielsweise Carboxylate von
25 Ammonium-Kationen wie z.B. Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetrapropylammonium, Tetrabutylammonium, Dimethyldiallylammonium, Trimethyl-(2-hydroxypropyl)ammonium, Triethyl-(2-hydroxypropyl) ammonium, Tripropyl-(2-hydroxypropyl) ammonium, Tributyl-(2-hydroxypropyl) ammonium, Trimethyl-(2-hydroxyethyl) ammonium, Triethyl-(2-hydroxyethyl) ammonium, Tripropyl-(2-hydroxyethyl) ammonium, Tributyl-(2-hydroxyethyl) ammonium, Dimethylbenzyl-(2-hydroxyethyl) ammonium, Dimethylbenzyl-(2-hydroxypropyl) ammonium, oder
30 vergleichbare. Ebenso kommen als Kationen in Frage Kalium oder anderen Alkali- oder Erdalkalimetalle, insbesondere wie sie in den Schriften EP1 745 847 A1 und WO 2016/201675 und den darin enthaltenen Zitaten beschrieben werden. Vorzugsweise wird ein Kalium-Carboxylat, insbesondere Kaliumacetat, Kaliumformiat, Kaliumpropionat, Kaliumbutanoat, Kaliumpentanoat, Kaliumhexanoat, Kaliumheptanoat, Kalium 2-ethylhexanoat, Kaliumpivalat, Kaliumoctoat,
35 Kaliumbutyrat, Kalium isobutytrat, Kalium nonanoat, Kaliumdecanoat, Kaliumrizinoleat, Kaliumstearat, und/oder Kaliumneodecanoat eingesetzt.

Eine bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzung umfasst zusätzliche Trimerisierungskatalysatoren in Mengen von 0,2 bis 9 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 7 Gew.-%,
40 bezogen auf die gesamte erfindungsgemäße Zusammensetzung.

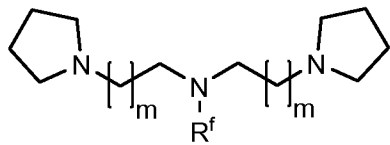
m gleich 1 oder 2,

A gleich O, S oder N-R^e,

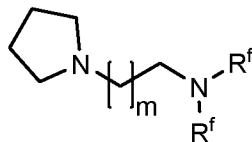
R^a, R^b, R^c, R^d und R^e gleich Alkyl oder funktionalisiertes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffen. Der Einsatz

5 Erfindung.

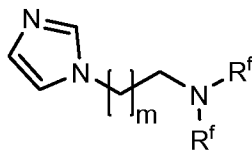
Weitere bevorzugt einsetzbare zusätzliche tertiäre Amine genügen der folgenden Strukturformel IV, V oder VI:



(Formel IV)



(Formel V)



(Formel VI)

mit

m gleich 1 oder 2,

R^f gleich H, Methyl, Ethyl, Isopropyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxypropyl, Hydroxyethyl, 3-

20 Aminopropyl, 2-Aminopropyl oder Aminoethyl, wobei die beiden Reste unterschiedlich oder identisch sein können. Der Einsatz von Aminen der Strukturformel IV, V oder VI entspricht einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung. Dabei können auch entsprechende Aminmischungen eingesetzt werden.

25 Die zusätzlich einsetzbaren tertiären Amine, vorzugsweise wie zuvor beschrieben, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe 1 und/oder gemäß Formel III, IV, V oder VI, haben die Funktion als Katalysator zu wirken, während die weiter vorne genannten Stickstoff-haltigen Verbindungen, insbesondere N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylendiamin und/oder N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylendiamin, dazu dienen, die Löslichkeit des Zink-Salzes weiter zu verbessern.

30 Eine ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzung umfasst zusätzlich einsetzbares tertiäres Amin, vorzugsweise wie zuvor beschrieben, bevorzugt ausgewählt aus

Gruppe 1 und/oder gemäß Formel III, IV, V oder VI, in Mengen von 0,05 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die gesamte erfindungsgemäße Zusammensetzung.

5 Eine ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzung umfasst also Zink-Salz (vorzugsweise Zink(II)-Salz, insbesondere Zink(II)-Carboxylat), Trägermedium, Stickstoffhaltige Verbindung, optional, vorzugsweise obligatorisch, zusätzlichen Trimerisierungskatalysator und
zusätzliches tertiäres Amin, vorzugsweise wie zuvor beschrieben, bevorzugt ausgewählt aus Gruppe
1 und/oder gemäß Formel III, IV, V oder VI. Dabei ist es bevorzugt, dass das zusätzliche tertiäre
Amin nicht Bestandteil der Zink-haltigen Zubereitung ist.

10

Eine ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzung umfasst also

- (i) eine Zink-haltige Zubereitung umfassend Zink(II)-Salz, insbesondere Zink(II)-
Carboxylat, Trägermedium und Stickstoff-haltige Verbindung, vorzugsweise wie zuvor
15 beschrieben,

15

und als weitere Bestandteile umfasst die bevorzugte Zusammensetzung zusätzlich

zusätzlichen Trimerisierungskatalysator, vorzugsweise wie zuvor beschrieben, und
zusätzliches tertiäres Amin, vorzugsweise wie zuvor beschrieben, bevorzugt ausgewählt aus Gruppe
20 1 und/oder gemäß Formel III, IV, V oder VI.

20

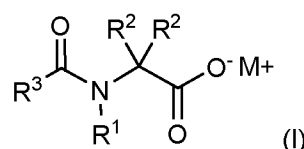
Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die
erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zusätzlich Salze von Aminosäuren und/oder
Aminosäure-Derivate.

25

Diese Salze von Aminosäuren bzw. Aminosäure-Derivaten sind formal ableitbar aus der Umsetzung
von aromatischen Carbonsäuren und Aminosäuren, insbesondere sind sie auch erhältlich durch
Umsetzung von Aminosäuren und aromatischen Carbonsäuren, aromatischen Carbonsäureestern,
aromatischen Carbonsäurehalogeniden und/oder aromatischen Carbonsäureanhydriden, was einer
30 bevorzugten Ausführungsform der Erfindung entspricht. Dabei kann die Überführung in das Salz
durch die herkömmlichen Methoden, wie beispielsweise durch Umsetzung mit den üblichen Basen
wie z.B. KOH, NaOH oder entsprechenden Ammoniumhydroxiden vorgenommen werden.

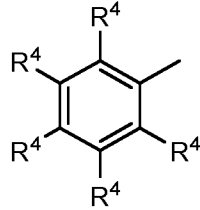
30

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Salze von Aminosäure bzw. Aminosäurederivate
35 genügen der folgenden Formel (I)



worin

R³ ein aromatischer Rest, ggf. mehrkerniger aromatischer Rest ist, der Substitutionen aufweisen kann, optional auch weiteren Carboxy-Funktionen, an denen weitere Aminosäuren angebunden sein können,



5 wobei R³ vorzugsweise ist,

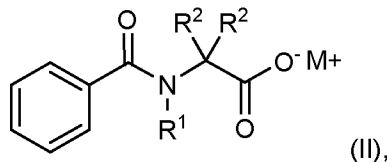
R¹, R², R⁴ sind unabhängig voneinander H, C₁ bis C₁₈ Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Alkylaryl, die auch substituiert sein können,

M⁺ steht für ein Kation, wie vorzugsweise Alkalimetallkation oder Ammonium-Kation oder ein
 10 substituiertes Ammonium-Kation, bevorzugt Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ oder Ammonium-Verbindungen wie vorteilhafterweise Tetraalkylammonium, Trialkylhydroxyalkylammonium, Benzyltrialkylammonium, Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetrabutylammonium, Tetrapropylammonium, Dimethyldiallylammonium, Trimethyl(2-hydroxypropyl)ammonium, Triethyl(2-hydroxypropyl)ammonium, Tripropyl(2-hydroxypropyl)ammonium, Tributyl(2-hydroxypropyl)ammonium,
 15 Dimethylbenzyl(2-hydroxypropyl)ammonium oder Dimethylbenzyl(2-hydroxyethyl)ammonium sowie Kombinationen daraus.

Dabei ist insbesondere bevorzugt, dass R³ für Phenyl, Alkyl-Phenyl steht, oder für einen Rest steht, der sich von Phthalsäure, Iso-Phthalsäure, Terephthalsäure oder Pyrromelitsäure ableitet.

20

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform liegt vor, wenn die Salze von Aminosäure-Derivaten der folgenden Formel (II) genügen,



25

mit

R¹, R², M⁺ wie zuvor definiert, wobei vorzugsweise

R² jeweils H sind, wobei weiter bevorzugt

R¹ und R² jeweils H sind, wobei insbesondere

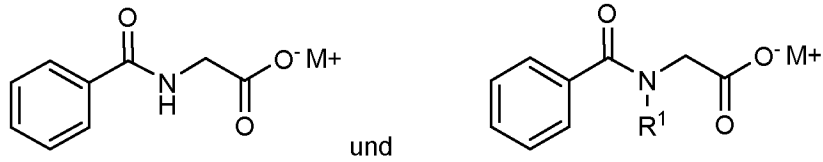
30

R¹ und R² jeweils H sind und

M⁺ für Na⁺, K⁺ oder NR¹₄⁺ steht,

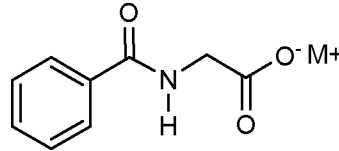
R¹ wie zuvor definiert.

Besonders bevorzugte Strukturen sind demnach:



5 mit
M⁺ und R¹ wie zuvor definiert.

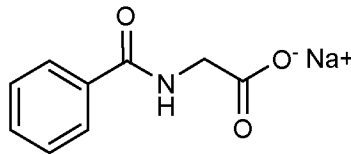
Besonders bevorzugt sind die Salze der Hippursäure,



10

mit
M⁺ wie zuvor definiert, vorzugsweise Natrium, Kalium oder Ammonium als Kation, insbesondere bevorzugt das Natriumsalz

15



Die Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren Salze kann nach den bekannten Methoden erfolgen.

20

Hippursäure sowie seine Salze davon sind kommerziell erhältlich. Die Herstellung ist dem Fachmann bekannt. So kann die Herstellung von Hippursäure z.B. durch Umsetzung von Benzoylchlorid mit Glycin erfolgen (Schotten Baumann Methode). Ebenso kann die Amidierung auf Basis von Benzoessäureester (Methylester) und Glycin erfolgen. Die Herstellung der Salze wird dann
25 beispielsweise mit den entsprechenden Basen wie beispielsweise KOH, NaOH oder entsprechenden Ammoniumhydroxiden vorgenommen werden.

Eine bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzung kann die zusätzlich einsetzbaren Salze von Aminosäuren und/oder Aminosäure-Derivate in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 4
30 bis 45 Gew.-%, bezogen auf die gesamte erfindungsgemäße Zusammensetzung, umfassen.

Für die Anwendung in PU- oder PIR-Schäumen ist oftmals eine technische Qualität ausreichend, da eventuelle Nebenbestandteile aus den Herstellprozessen die Schaumherstellung nicht beeinflussen. Dies ist ein weiterer erheblicher Vorteil der Erfindung.

- 5 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die Salze von Aminosäuren und/oder Aminosäurederivate in einem Trägermedium dem Reaktionsgemisch zugegeben werden. Als Trägermedien können alle als Lösungsmittel geeigneten Substanzen verwendet werden. Es kommen beispielweise Glykole, Alkoxylate oder Öle synthetischer und/oder natürlicher Herkunft in Frage. Der Einsatz eines Trägermediums für die Salze von Aminosäure-Derivaten entspricht einer
10 bevorzugten Ausführungsform der Erfindung. Die erfindungsgemäßen Salze können auch als Teil von Zusammensetzungen mit verschiedenen Trägermedien eingesetzt werden.

Es entspricht einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, wenn der gesamte Massenanteil an erfindungsgemäßer Zink-haltiger Zubereitung am fertigen Polyurethanschaum von 0,01 bis 10
15 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 5 Gew.-% beträgt.

Es entspricht einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, wenn die erfindungsgemäße Zusammensetzung Wasser und/oder Treibmittel, optional zumindest ein Flammschutzmittel und/oder weitere Additive umfasst, welche bei der Herstellung von Polyurethan- oder
20 Polyisocyanurat-Hartschaumstoff vorteilhaft einsetzbar sind. Es können neben der erfindungsgemäßen Zink-haltigen Zubereitung auch noch weitere Katalysatoren enthalten sein.

Eine besonders bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält die folgenden Bestandteile:

25

- a) mindestens eine isocyanat-reaktive Komponente, insbesondere Polyole,
- b) mindestens ein Polyisocyanat und/oder Polyisocyanat-Präpolymer,
- c) einen erfindungsgemäßen Katalysator wie zuvor beschrieben (insbesondere erfindungsgemäße Zink-haltige Zubereitung),
30
- d) (optional) weitere Katalysatoren,
- e) (optional) eine Schaum-stabilisierende Komponente basierend auf Siloxanen oder anderen Surfactants,
- f) ein oder mehrere Treibmittel,
- g) weitere Additive, Füllstoffe, Flammschutzmittel, etc.

35

Eine bevorzugte Zink-haltige Zubereitung, die im Rahmen dieser Erfindung eingesetzt werden kann, umfasst bezogen auf diese Zubereitung:

- (i) Zink(II)-Carboxylat, vorzugsweise wie oben definiert, in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew%,
- (ii) Trägermedien, vorzugsweise wie oben definiert, in Mengen von 10 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 70 Gew%,
- 5 (iii) Stickstoff-haltige Verbindung, vorzugsweise wie oben definiert, in Mengen von 1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 30 % Gew.-%, Gew.-% jeweils bezogen auf diese gesamte Zink-haltige Zubereitung.

10 Eine besonders bevorzugte Zink-haltige Zubereitung, die im Rahmen dieser Erfindung eingesetzt werden kann, umfasst bezogen auf diese Zubereitung:

- (i) Zink(II)-Carboxylat, vorzugsweise wie oben definiert, in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew%,
- (ii) Trägermedien, vorzugsweise wie oben definiert, in Mengen von 10 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 70 Gew%,
- 15 (iii) Stickstoff-haltige Verbindung, vorzugsweise wie oben definiert, in Mengen von 1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 30 % Gew.-%,
- (iv) Zusätzliche Trimerisierungskatalysatoren, wie oben definiert, in Mengen von 5 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 60 Gew.-%
- 20 Gew.-% jeweils bezogen auf diese gesamte Zink-haltige Zubereitung.

25 Eine ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäß Zusammensetzung umfasst die soeben spezifizierte Zink-haltige Zubereitung sowie weiterhin zusätzliches tertiäres Amin, vorzugsweise wie oben definiert, bevorzugt ausgewählt aus Gruppe 1 und/oder gemäß Formel III, IV, V oder VI.

30 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoff, durch Umsetzung einer oder mehrerer Polyolkomponenten mit einer oder mehrerer Isocyanatkomponenten, wobei die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators erfolgt, der die Ausbildung einer Urethan- oder Isocyanurat-Bindung katalysiert, wobei der Katalysator Zinksalze und/oder eine Zink-haltige Zubereitung umfasst, insbesondere wie zuvor beschrieben, bevorzugt unter Einsatz einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, wie zuvor beschrieben. Dabei können neben der bevorzugt einsetzbaren erfindungsgemäßen Zink-haltigen Zubereitung auch noch weitere Katalysatoren eingesetzt werden.

35 Dabei ist es bevorzugt, dass die Zink-haltigen Zubereitungen dem Reaktionsgemisch zur Herstellung des PU- oder PIR-Hartschaums in einem Trägermedium zugeführt werden, vorzugsweise umfassend Glykole, Alkoxyate oder Öle synthetischer und/oder natürlicher Herkunft.

40 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Zinksalzen und/oder Zink-haltigen Zubereitungen, insbesondere unter Einsatz einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung wie zuvor

beschrieben, als Katalysator bei der Herstellung von Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen, bevorzugt zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften des Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffs, insbesondere zur Erhöhung der Stauchhärte des Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffs zu einem frühen Zeitpunkt, im Vergleich zu
5 Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen, die ohne die Zinksalze und/oder Zinkhaltigen Zubereitungen hergestellt wurden, Stauchhärte bestimmbar nach DIN EN ISO 844:2014-11.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoff,
10 erhältlich durch das erfindungsgemäße Verfahren, wie zuvor beschrieben.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung von erfindungsgemäßen Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen für Zwecke der thermischen Isolation, vorzugsweise als Dämmplatten und Isolationsmittel sowie für Kühlapparaturen, die als Isoliermaterial
15 einen erfindungsgemäßen Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoff aufweist.

Nachfolgend werden einzelne einsetzbare Komponenten (hier mit a) bis g) bezeichnet) noch genauer beschrieben. Die Komponente c) wurde bereits beschrieben.

20 Als Polyolkomponente a) geeignete Polyole im Sinne der vorliegenden Erfindung sind alle organischen Substanzen mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, vorzugsweise OH-Gruppen, sowie deren Zubereitungen. Bevorzugte Polyole sind alle zur Herstellung von Polyurethan-Systemen, insbesondere Polyurethan-Beschichtungen, Polyurethan-Elastomeren oder auch Schaumstoffen; üblicherweise verwendeten Polyetherpolyole und/oder
25 Polyesterpolyole und/oder hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate, insbesondere Polyetherpoly-carbonat-polyole und/oder Polyole natürlicher Herkunft, sogenannte „natural oil based polyols“ (NOPs). Üblicherweise besitzen die Polyole eine Funktionalität von 1.8 bis 8 und zahlengemittelte Molekulargewichte im Bereich von 500 bis 15000. Üblicherweise kommen die Polyole mit OH-Zahlen im Bereich von 10 bis 1200 mg KOH/g zum Einsatz.

30 Einsetzbar sind Polyetherpolyole. Diese können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch anionische Polymerisation von Alkylenoxiden in Gegenwart von Alkalihydroxiden, Alkalialkoholaten oder Aminen als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, dass bevorzugt 2 oder 3 reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält oder
35 durch kationische Polymerisation von Alkylenoxiden in Gegenwart von Lewis-Säuren wie beispielsweise Antimonpentachlorid oder Bortrifluorid-Etherat oder durch Doppel-metall-cyanidkatalyse. Geeignete Alkylenoxide enthalten 2 bis 4 Kohlenstoffatome im Alkylenrest. Beispiele sind Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid; vorzugsweise werden Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid eingesetzt. Die Alkylenoxide können
40 einzeln, kumulativ, blockweise, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden.

Als Startmoleküle kommen insbesondere Verbindungen mit mindestens 2, vorzugsweise 2 bis 8 Hydroxylgruppen oder mit mindestens zwei primären Aminogruppen im Molekül zum Einsatz. Als Startermoleküle eingesetzt werden können z.B. Wasser, 2-, 3- oder 4-wertige Alkohole wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Rizinusöl usw., höhere polyfunktionelle Polyole, insbesondere Zuckerverbindungen wie beispielsweise Glucose, Sorbit, Mannit und Saccharose, mehrwertige Phenole, Resole, wie z.B. oligomere Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd und Mannich-Kondensate aus Phenolen, Formaldehyd und Dialkanolaminen sowie Melamin, oder Amine wie Anilin, EDA, TDA, MDA und PMDA, besonders bevorzugt TDA und PMDA. Die Wahl des geeigneten Startermoleküls ist abhängig von dem jeweiligen Anwendungsgebiet des resultierenden Polyetherpolyols bei der Polyurethanherstellung.

Einsetzbar sind Polyesterpolyole. Diese basieren auf Estern mehrwertiger aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren, bevorzugt mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen. Beispiele für aliphatische Carbonsäuren sind Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure und Fumarsäure. Beispiele für aromatische Carbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und die isomeren Naphthalindicarbonsäuren. Die Polyesterpolyole werden durch Kondensation dieser mehrwertigen Carbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise von Diolen oder Triolen mit 2 bis 12, besonders bevorzugt mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Trimethylolpropan und Glycerin erhalten.

Einsetzbar sind Polyetherpolycarbonatpolyole. Dies sind Polyole, welche Kohlenstoffdioxid als Carbonat gebunden enthalten. Da Kohlenstoffdioxid bei vielen Prozessen in der chemischen Industrie in großen Mengen als Nebenprodukt entsteht, ist die Verwendung von Kohlendioxid als Comonomer in Alkylenoxid-Polymerisationen aus kommerzieller Sicht von besonderem Interesse. Ein teilweiser Ersatz von Alkylenoxiden in Polyolen durch Kohlendioxid hat das Potential, die Kosten für die Herstellung von Polyolen deutlich zu senken. Außerdem ist die Verwendung von CO₂ als Comonomer ökologisch sehr vorteilhaft, da diese Reaktion die Umsetzung eines Treibhausgases zu einem Polymer darstellt. Die Herstellung von Polyetherpolycarbonatpolyolen durch Anlagerung von Alkylenoxiden und Kohlendioxid an H-funktionelle Startsubstanzen unter Verwendung von Katalysatoren ist seit langem bekannt. Verschiedene Katalysatorsysteme können hierbei zum Einsatz kommen: Die erste Generation stellten heterogene Zink- oder Aluminiumsalze dar, wie sie beispielsweise in US-A 3900424 oder US-A 3953383 beschrieben sind. Des Weiteren sind mono- und binukleare Metallkomplexe zur Copolymerisation von CO₂ und Alkylenoxiden erfolgreich eingesetzt worden (WO 2010/028362, WO 2009/130470, WO 2013/022932 oder WO 2011/163133). Die wichtigste Klasse von Katalysatorsystemen für die Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Alkylenoxiden stellen die Doppelmetallcyanidkatalysatoren, auch als DMC-Katalysatoren bezeichnet, dar (US-A 4500704, WO 2008/058913). Geeignete Alkylenoxide und H-funktionelle

Startsubstanzen sind solche, die auch zur Herstellung von carbonatfreien Polyetherpolyolen – wie oben beschrieben – eingesetzt werden.

Einsetzbar sind Polyole auf Basis nachwachsender Rohstoffe „Natural oil based polyols“ (NOPs).
5 NOPs zur Herstellung von Polyurethanschäumen sind mit Blick auf die langfristig begrenzte Verfügbarkeit fossiler Ressourcen, namentlich Öl, Kohle und Gas, und vor dem Hintergrund steigender Rohölpreise von zunehmendem Interesse und bereits vielfach in solchen Anwendungen beschrieben (WO 2005/033167; US 2006/0293400, WO 2006/094227, WO 2004/096882, US 2002/0103091, WO 2006/116456 und EP 1678232). Mittlerweile sind auf dem Markt eine Reihe
10 dieser Polyole von verschiedenen Herstellern verfügbar (WO2004/020497, US2006/0229375, WO2009/058367). In Abhängigkeit vom Basis-Rohstoff (z.B. Sojabohnenöl, Palmöl oder Rizinusöl) und die daran angeschlossene Aufarbeitung ergeben sich Polyole mit unterschiedlichem Eigenschaftsbild. Hierbei können im Wesentlichen zwei Gruppen unterschieden werden: a) Polyole auf Basis nachwachsender Rohstoffe, die soweit modifiziert werden, dass sie zu 100 % zur
15 Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden können (WO2004/020497, US2006/0229375); b) Polyole auf Basis nachwachsender Rohstoffe, die bedingt durch ihre Aufarbeitung und Eigenschaften nur zu einem gewissen Anteil das petrochemisch basierte Polyol ersetzen können (WO2009/058367).

20 Eine weitere Klasse von einsetzbaren Polyolen stellen die sogenannten Füllkörperpolyole (Polymerpolyole) dar. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie feste organische Füllstoffe bis zu einem Feststoffgehalt von 40 % oder mehr in disperser Verteilung enthalten. Einsetzbar sind unter anderem SAN-, PHD- und PIPA-Polyole. SAN-Polyole sind hochreaktive Polyole, welche ein Copolymer auf der Basis von Styrol/Acrylnitril (SAN) dispergiert enthalten. PHD-Polyole sind
25 hochreaktive Polyole, welche Polyharnstoff ebenfalls in dispergierter Form enthalten. PIPA-Polyole sind hochreaktive Polyole, welche ein Polyurethan, beispielsweise durch in situ-Reaktion eines Isocyanats mit einem Alkanolamin in einem konventionellen Polyol gebildet, in dispergierter Form enthalten.

30 Bevorzugt kommen Polyole zum Einsatz, die eine Molmasse kleiner als 1000g/mol haben. Weiter bevorzugt sind Polyole mit einer Funktionalität kleiner 3. Insbesondere ist es bevorzugt keine Triole mit Molmassen über 1000g/mol einzusetzen. Dies entspricht jeweils einer besonders bevorzugten Form der Erfindung.

35 Ein bevorzugtes Verhältnis von Isocyanat und Polyol, ausgedrückt als Index der Formulierung, d.h. als stöchiometrisches Verhältnis von Isocyanat-Gruppen zu gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen (z.B. OH-Gruppen, NH-Gruppen) multipliziert mit 100, liegt im Bereich von 10 bis 1000, bevorzugt 40 bis 700, besonders bevorzugt 60 bis 600, insbesondere bevorzugt 150 bis 550. Ein weiter bevorzugter Bereich ist 250 bis 500 sowie noch weiter bevorzugt 300 bis 450.

Ein Index von 100 steht für ein molares Verhältnis der reaktiven Gruppen von 1 zu 1.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind PIR-Formulierungen auf Basis von mind. 70%, 80% oder 90% Polyester in der Polyol-Komponente.

5

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden Polyesterpolyole auf Basis von aromatischen Carbonsäuren in mehr als 50 pphp, bevorzugt mehr als 70 pphp eingesetzt, bezogen auf 100 Massenteile Polyolkomponente.

10 Bevorzugte aromatische Polyesterpolyole haben OH-Zahlen im Bereich von 150 bis 400 mg KOH/g, bevorzugt 170 bis 350, ganz besonders bevorzugt 180 bis 300 mg KOH/g

Als Isocyanatkomponenten b) werden vorzugsweise ein oder mehrere organische Polyisocyanate mit zwei oder mehr Isocyanat-Funktionen eingesetzt. Als Polyolkomponenten werden vorzugsweise
15 ein oder mehrere Polyole mit zwei oder mehr gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen, eingesetzt.

Als Isocyanatkomponenten geeignete Isocyanate im Sinne dieser Erfindung sind alle Isocyanate, die mindestens zwei Isocyanat-Gruppen enthalten. Generell können alle an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen und vorzugsweise aromatischen
20 multifunktionalen Isocyanate verwendet werden. Besonders bevorzugt werden Isocyanate in einem Bereich von 60 bis 200 mol% relativ zu der Summe der isocyanat-ver-brauchen-den Komponenten eingesetzt.

Beispielhaft genannt werden können hier Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im
25 Alkylenrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyltetramethylenendiisocyanat-1,4, 2-Methylpentamethylen-diisocyanat-1,5, Tetramethylenendiisocyanat-1,4, und vorzugsweise Hexamethylenendiisocyanat-1,6 (HMDI), cycloaliphatische Diisocyanate, wie Cyclohexan-1,3- und 1-4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,35-trimethyl-5-iso-
30 cyanato-methyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat oder kurz IPDI), 2,4- und 2,6-Hexahydro-toluylen-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, und vorzugsweise aromatische Di- und Polyisocyanate, wie beispielsweise 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI) und die entsprechenden Isomerengemische, Naphthalindiisocyanat, Diethyltoluoldiisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanaten (MDI) und Polyphenylpoly-
35 methylenpolyisocyanate (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluoldiisocyanaten (TDI). Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form ihrer Mischungen eingesetzt werden. Ebenso können entsprechende „Oligomere“ der Diisocyanate eingesetzt werden (IPDI-Trimer auf basis Isocyanurat, Biurete- Urethdione.) Des Weiteren ist der Einsatz von Präpolymeren auf Basis der oben genannten Isocyanate möglich.

Es ist auch möglich, Isocyanate einzusetzen, die durch den Einbau von Urethan-, Uretidion-, Isocyanurat, Allophanat- und anderen Gruppen modifiziert wurden, sogenannte modifizierte Isocyanate.

- 5 Besonders geeignete organische Polyisocyanate und daher besonders bevorzugt angewendet werden verschiedene Isomere des Toluoldiisocyanat (2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI), in reiner Form oder als Isomerengemische unterschiedlicher Zusammensetzung), 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), das so genannte „crude MDI“ oder „polymere MDI“ (enthält neben dem 4,4'- auch die 2,4'- und 2,2'-Isomeren des MDI und höherkernige Produkte) sowie das als „pure MDI“
10 bezeichnete zweikernige Produkt aus überwiegend 2,4'- und 4,4'-Isomerengemischen bzw. deren Prepolymeren. Beispiele für besonders geeignete Isocyanate sind beispielsweise in EP 1712578, EP 1161474, WO 00/58383, US 2007/0072951, EP 1678232 und der WO 2005/085310 aufgeführt, auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.
- 15 Optionale Katalysatoren d) können zusätzlich zum erfindungsgemäßen Katalysator, also den Zinksalzen und/oder Zink-haltigen Zubereitungen, wie zuvor beschrieben, eingesetzt werden.

- Geeignete zusätzliche optionale Katalysatoren d) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind alle Verbindungen, die in der Lage sind die Reaktion von Isocyanaten mit OH- Funktionen, NH-
20 Funktionen oder anderen isocyanat-reaktiven Gruppen sowie mit Isocyanaten selbst zu beschleunigen. Hierbei kann auf die üblichen aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren zurückgegriffen werden, umfassend z.B. Amine (cyclische, acyclische; Monoamine, Diamine, Oligomere mit einer oder mehreren Aminogruppen), Ammonium-Verbindungen, metallorganische Verbindungen und Metallsalze, vorzugsweise die des Kalium, Zinn, Eisen, Bismuth. Insbesondere
25 können als Katalysatoren Gemische mehrerer Komponenten eingesetzt werden.

Als Komponente e) können Si-freie Surfactants oder auch organomodifizierte Siloxane eingesetzt werden.

- 30 Die Verwendung von solchen Substanzen in Hartschäumen ist bekannt. Hierbei können im Rahmen dieser Erfindung alle Verbindungen eingesetzt werden, die die Schaumherstellung unterstützen (Stabilisierung, Zellregulierung, Zellöffnung, etc.). Diese Verbindungen sind aus dem Stand der Technik hinreichend bekannt.
- 35 Entsprechende, im Sinne dieser Erfindung einsetzbare Siloxane werden z.B. in den folgenden Patentschriften beschrieben: CN 103665385, CN 103657518, CN 103055759, CN 103044687, US 2008/ 0125503, US 2015/0057384, EP 1520870 A1, EP 1211279, EP 0867464, EP 0867465, EP 0275563. Diese vorgenannten Schriften werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten als Teil des Offenbarungsgehaltes der vorliegenden Erfindung. Der Einsatz von Polyether-modifizierten-
40 Siloxanen ist besonders bevorzugt.

Die Verwendung von Treibmitteln f) ist optional, je nachdem welches Verschäumungsverfahren verwendet wird. Es kann mit chemischen und physikalischen Treibmitteln gearbeitet werden. Die Wahl des Treibmittels hängt hier stark von der Art des Systems ab.

- 5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden keine HFO als Treibmittel eingesetzt.

Je nach Menge des verwendeten Treibmittels wird ein Schaum mit hoher oder niedriger Dichte hergestellt. So können Schäume mit Dichten von 5 kg/m^3 bis 900 kg/m^3 hergestellt werden. Bevorzugte Dichten sind 8 bis 800, besonders bevorzugt 10 bis 600 kg/m^3 , insbesondere 30 bis 150 kg/m^3 .

10

Als physikalische Treibmittel können entsprechende Verbindung mit passenden Siedepunkten eingesetzt werden. Ebenso können chemische Treibmittel eingesetzt werden, die mit NCO-Gruppen und Freisetzung von Gasen reagieren, wie beispielsweise Wasser oder Ameisensäure. Beispiele für

15 Treibmittel sind verflüssigtes CO_2 , Stickstoff, Luft, leichtflüchtige Flüssigkeiten, beispielsweise Kohlenwasserstoffe mit 3, 4 oder 5 Kohlenstoff-Atomen, bevorzugt cyclo-, iso- und n-Pentan, Fluorkohlenwasserstoffe, bevorzugt HFC 245fa, HFC 134a oder HFC 365mfc, Fluorchlorkohlenwasserstoffe, bevorzugt HCFC 141b, Hydrofluoroolefine (HFO) oder Hydrohaloolefine wie z.B. 1234ze, 1234yf, 1233zd(E) oder 1336mzz, Sauerstoff-haltige Verbindungen wie

20 Methylformiat, Aceton und Dimethoxymethan, oder Chlorkohlenwasserstoffe, bevorzugt Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan.

20

Geeignete Wasser-Gehalte im Sinne dieser Erfindung hängen davon ab, ob zusätzlich zum Wasser noch ein oder mehrere Treibmittel eingesetzt werden oder nicht. Bei rein Wasser getriebenen

25 Schäumen liegen die Werte vorzugsweise bei 1 bis 20 pphp, werden zusätzlich andere Treibmittel eingesetzt, verringert sich die Einsatzmenge auf vorzugsweise 0,1 bis 5 pphp.

25

Als Zusatzstoffe g) können alle nach dem Stand der Technik bekannten Substanzen verwendet werden, die bei der Herstellung von Polyurethanen, insbesondere von Polyurethanschaumstoffen, Verwendung finden, wie zum Beispiel Vernetzer und Kettenverlängerer, Stabilisatoren gegen

30 oxidativen Abbau (so genannte Antioxidantien), Flammenschutzmittel, Tenside, Biozide, zellverfeinernde Additive, Zellöffner, feste Füllstoffe, Antistatik-Additive, Nukleierungsmittel, Verdicker, Farbstoffe, Pigmente, Farbpasten, Duftstoffe, Emulgatoren, usw.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von PU- oder PIR-Hartschäumen kann nach den bekannten Methoden durchgeführt werden, beispielsweise im Handmischverfahren oder bevorzugt mit Hilfe von Verschäumungsmaschinen. Wird das Verfahren mittels Verschäumungsmaschinen durchgeführt, können Hochdruck- oder Niederdruckmaschinen verwendet werden. Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt

40 werden.

40

Eine bevorzugte Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumformulierung im Sinne dieser Erfindung ergibt ein Raumgewicht von 5 bis 900 kg/m³ und hat vorzugsweise die in Tabelle 1 genannte Zusammensetzung.

5 Tabelle 1:

Zusammensetzung einer bevorzugten Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumformulierung

Komponente	Gewichtsanteil
Polyol	0,1 bis 100
Amin-Katalysator (Gesamtheit aller amin-haltigen Katalysatoren)	0 bis 5
Optionale zusätzliche Katalysatoren	0 bis 10
Erfindungsgemäße Zink-haltige Zubereitung	0,1 bis 10
Schaumstabilisator (Si-frei oder Si-haltig)	0 bis 5
Wasser	0,01 bis 20
Treibmittel	0 bis 40
Weitere Additive (Flammschutzmittel etc.)	0 bis 90
Isocyanat-Index: 10 bis 1000	

10 Für weitere bevorzugte Ausführungsformen und Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sei außerdem auf die zuvor bereits im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gemachten Ausführungen verwiesen.

Wie bereits erwähnt, ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung ein PU- oder PIR-Hartschaum, erhältlich durch das genannte Verfahren.

15

PU- oder PIR-Hartschaum ist ein feststehender technischer Begriff. Der bekannte und prinzipielle Unterschied zwischen Weichschaum und Hartschaum ist, dass ein Weichschaum ein elastisches Verhalten zeigt und damit die Verformung reversibel ist. Der Hartschaum wird demgegenüber dauerhaft verformt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter PU- oder PIR-Hartschaumstoff insbesondere ein Schaumstoff gemäß DIN 7726:1982-05 verstanden, der eine Druckfestigkeit nach 20 DIN 53 421 / DIN EN ISO 604:2003-12 von vorteilhafterweise ≥ 20 kPa, vorzugsweise ≥ 80 kPa, bevorzugt ≥ 100 kPa, weiter bevorzugt ≥ 150 kPa, besonders bevorzugt ≥ 180 kPa aufweist. Weiterhin verfügt der PU- oder PIR-Hartschaumstoff nach DIN EN ISO 4590:2016-12 vorteilhafterweise über eine Geschlossenheit von größer 50%, vorzugsweise größer 80% und 25 besonders bevorzugt größer 90%.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist der Polyurethanschaum ein Raumgewicht von vorzugsweise 5 bis 900 kg/m³, bevorzugt 8 bis 800, besonders bevorzugt 10 bis 600 kg/m³, insbesondere 30 bis 150 kg/m³ auf.

- 5 Es können insbesondere überwiegend geschlossenzellige Schäume hergestellt werden. Die Geschlossenzelligkeit beträgt vorteilhafterweise > 80%, vorzugsweise > 90 %.

Die erfindungsgemäßen PU- oder PIR-Hartschäume können als oder zur Herstellung von Isoliermaterialien, vorzugsweise Dämmplatten, Kühlschränken, Isolierschäumen, Dachhimmeln, Verpackungsschäumen oder Sprühschäumen verwendet werden.

10

Insbesondere in der Kühlhaus-, Kühlgeräte- und Hausgeräteindustrie; z. B. zur Herstellung von Dämmplatten für Dächer und Wände, als Isoliermaterial in Containern und Lagerhäusern für tiefgekühlte Ware sowie für Kühl- und Gefriergeräte, können die erfindungsgemäßen PU- oder PIR-Schäume mit Vorteil eingesetzt werden.

15

Weitere bevorzugte Anwendungsfelder liegen im Fahrzeugbau, insbesondere zur Herstellung von Fahrzeughimmel, Karosserieteilen, Innenverkleidungen, Kühlfahrzeugen, Großcontainern, Transportpaletten, Verpackungslaminaten, in der Möbelindustrie, z.B. für Möbelteile, Türen, Verkleidungen, in Elektronikanwendungen.

20

Erfindungsgemäße Kühlapparaturen weisen als Isoliermaterial einen erfindungsgemäßen PU- oder PIR-Schaum (Polyurethan- oder Polyisocyanuratschaumstoff) auf.

- 25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung liegt in der Verwendung des PU- oder PIR-Hartschaums als Isolationsmaterial in der Kältetechnik, in Kühlmöbeln, im Bau-, Automobil-, Schiffbau- und/oder Elektronikbereich, als Dämmplatten, als Sprühschaum, als Einkomponentenschaum.

Die erfindungsgemäßen Gegenstände wurden vorher und werden nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese beispielhaften Ausführungsformen beschränkt sein soll. Sind Bereiche, allgemeine Formeln oder Verbindungsklassen angegeben, so sollen diese nicht nur die entsprechenden Bereiche oder Gruppen von Verbindungen umfassen, die explizit erwähnt sind, sondern auch alle Teilbereiche und Teilgruppen von Verbindungen, die durch Herausnahme von einzelnen Werten (Bereichen) oder Verbindungen erhalten werden können. Werden im Rahmen der vorliegenden Beschreibung Dokumente zitiert, so soll deren Inhalt, insbesondere in Bezug auf den Sachverhalt, in dessen Zusammenhang das Dokument zitiert wurde, vollständig zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung gehören. Bei Prozentangaben handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Angaben in Gewichtsprozent. Werden Mittelwerte angegeben, so handelt es sich, wenn nicht anderes angegeben, um Gewichtsmittel. Werden Parameter angegeben,

30

35

die durch Messung bestimmt wurden, so wurden die Messungen, wenn nicht anders angegeben, bei einer Temperatur von 25 °C und einem Druck von 101325 Pa durchgeführt.

In den nachfolgend aufgeführten Beispielen wird die vorliegende Erfindung beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung, deren Anwendungsbreite sich aus der gesamten Beschreibung und den Ansprüchen ergibt, auf die in den Beispielen genannten Ausführungsformen beschränkt sein soll.

BEISPIELE:

Zur Herstellung von Schäumen wurden folgende Rohstoffe eingesetzt.

- 5 Stepanpol® PS 2352: Polyesterpolyol der Firma Stepan
 Daltolac® R 471: Polyetherpolyol der Firma Huntsman
 TCPP: Tris(2-chlorisopropyl)phosphat der Firma ICL
 KOSMOS® 75 von Fa. Evonik Operations GmbH, Katalysator auf Basis Kaliumoctoat
 KOSMOS® 45 MEG von Fa. Evonik Operations GmbH, Katalysator auf Basis Kaliumoctoat
- 10 POLYCAT® 5 von Fa. Evonik Operations GmbH, Amin-Katalysator
 POLYCAT® DP von Fa. Evonik Operations GmbH, Amin-Katalysator
 POLYCAT® 9 von Fa. Evonik Operations GmbH, Amin-Katalysator
 POLYCAT® 206 von Fa. Evonik Operations GmbH, Amin-Katalysator
 POLYCAT® 77 von Fa. Evonik Operations GmbH, Amin-Katalysator
- 15 TEGOAMIN® BDE von Fa. Evonik Operations GmbH, Amin-Katalysator
 DABCO® T von Fa. Evonik Operations GmbH, Amin-Katalysator
 DABCO® NE 300 von Fa. Evonik Operations GmbH, Amin-Katalysator
 DABCO® TMR 31 von Fa. Evonik Operations GmbH, Katalysator für Endaushärtung.
 MDI (44V20): Desmodur® 44V20L der Fa. Covestro, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) mit
 20 Isomeren und höherfunktionellen Homologen
 Tegostab® B 8460 von Fa. Evonik Operations GmbH, schaumstabilisierendes Surfactant.

Herstellung der erfindungsgemäßen Zink-haltigen Zubereitungen:

- 25 Es werden verschiedene Komponenten hergestellt, die dann in den Verschäumungen zu erfindungsgemäßen (oder nicht erfindungsgemäßen) Zusammensetzungen kombiniert werden können.

- Die entsprechenden Komponenten/Zusammensetzungen können vorformuliert oder als einzelne
 30 Komponenten der zu verschäumenden Reaktionsmischung zugegeben werden.
 Erfindungsgemäß sind die Beispiele, die Zink enthalten.

- Komponente A: Zink-Acetat-basierend
 Zinkacetat Dihydrat, 12,5 g (erhältlich bei Sigma-Aldrich) wurde zusammen mit 15 g N,N,N',N'-
 35 tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylendiamin in Monoethylenglykol gelöst mit einem Gehalt von 11% an Zinkacetat.

Komponente B: Zink Propionat-basierend

Zinkpropionat, 12 g (erhältlich bei Sigma-Aldrich) wurde zusammen mit 15 g N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylendiamin; in Monoethylenglykol gelöst mit einem Gehalt von 12% an Zinkpropionat.

5 Komponente C: Zink Rizinoleat-basierend: Kosmos® 54 Evonik Operations GmbH.

Weitere nicht Zn-haltige Komponenten, die in den Beispielen verwendet werden:

Komponente D:

10 Na-Hippurat (erhältlich bei Sigma-Aldrich) wurde in Monoethylenglykol gelöst mit einem Gehalt von 25% an Na-Hippurat.

Komponente E: Kalium Acetat basierend: Kosmos® 45 MEG von Evonik Operations GmbH.

15 Komponente F: Kalium Propionat basierend:

Kaliumpropionat (erhältlich bei Sigma-Aldrich) wurde in Monoethylenglykol gelöst mit einem Gehalt von 30% an Kalium Propionat.

Komponente G: Kalium Octoat basierend: Kosmos® 75 von Evonik Operations GmbH.

20

Komponente H: Kalium Pivalat basierend: DABCO® TMR 20 von Evonik Operations GmbH.

Komponente I: DABCO® TMR 31 von Evonik Operations GmbH.

25 **Beispiele:**

Herstellung von PU-Schäumen:

30 Die Durchführung der Verschäumungen erfolgte im Handmischverfahren. Dazu wurden die erfindungsgemäßen Verbindungen, Polyole, Flammschutzmittel, erfindungsgemäße oder nicht erfindungsgemäße Katalysatoren, Wasser, Siloxan-Surfactant und Treibmittel in einen Becher eingewogen und mit einem Tellerrührer (6cm Durchmesser) 30 s bei 1000 Upm vermischt. Durch erneutes Abwiegen wurde die beim Mischvorgang verdunstete Treibmittelmenge bestimmt und wieder ergänzt. Anschließend wurde das Isocyanat (MDI) zugegeben, die Reaktionsmischung mit
35 dem beschriebenen Rührer 5 s bei 3000 Upm verrührt.

40 Die Reaktionsmischungen wurden in entsprechende Becher mit einem Durchmesser an der Oberkante von 20 cm eingetragen um frei gestiegene Schäume zu erhalten. Die Menge der Reaktionsmischung wurde so gewählt, dass die Spitze der Schaumkuppe am Ende 10 bis 15 cm über der Oberkante des Bechers lag.

Während des Aufschäumens wurde die Gelzeit bestimmt, um den Einfluss der Katalysatoren auf die Geschwindigkeit des Schäumens zu beurteilen.

Nach 3 Minuten wurden die Schaumkuppen an der Becheroberkante abgeschnitten, so dass man eine runde Schaumfläche erhielt. An dieser Oberfläche wurden die Eindruckhärten der Schäume
5 bestimmt.

Bestimmungsmethode der Eindruckhärte:

Hierzu wurde die Kraft gemessen, um einen Stempel mit 4 cm Durchmesser in den Schaum
10 einzudrücken. Es wurden die Eindrückkräfte bei 5 mm Eindrücktiefe gemessen. Die Messung erfolgte nach 4, 6, 8 und 10 Minuten, wobei der Stempel an in kreisförmiger Anordnung 4 verschiedenen Punkten der Schnittfläche eingedrückt wurde.

Bestimmungsmethode der Stauchhärte:

15

Die Stauchhärten der Schaumstoffe werden an würfelförmigen Probekörpern mit 5 cm Kantenlänge nach DIN EN ISO 844:2014-11 bis zu einer Stauchung von 10% gemessen (angegeben wird die in diesem Messbereich maximal aufgetretene Druckspannung).

20 In Tabelle 2 sind die verwendeten Schaumformulierungen (Form.1 bis Form. 9) zusammengefasst.

Tabelle 2:

Schaum Formulierungen (PIR und PUR)

Formulierung	Form. 1	Form. 2	Form. 3	Form. 4	Form. 5
Daltolac® R 471					
PS 2352	100	100	100	100	100
Trimer-Kat. (erf. Kat.)	variabel	variable	variable	variable	variable
POLYCAT® 5	0,5				
POLYCAT® 9		0,55			
POLYCAT® 206			0,9		
POLYCAT® 77				0,65	
TEGOAMIN® BDE					0,8
Weitere Kats	variable	variable	Variable	Variable	Variable
TEGOSTAB® B 8460	2	2	2	2	2
T CPP	15	15	15	15	15
Wasser	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
n-Pentan	14	14	14	14	14
Cyclo-Pentan					
MDI (44V20)	ca. 190	ca. 190	ca. 190	ca. 190	ca. 190
Index	255	255	255	255	255

Tabelle 2

(Fortsetzung) Formulierungen

Formulierung	Form. 6	Form. 7	Form. 8	Form. 9
Daltolac® R 471			100	100
PS 2352	100	100		
Trimer-Kat. (erf. Kat.)	variable	variable	variable	variable
POLYCAT® 5			2,1	
POLYCAT® DP				3,5
DABCO® T	0,5			
POLYCAT® NE 300		1,1		
Weitere Kats	variable	variable	variable	variable
TEGOSTAB® B 8460	2	2	1,4	1,4
T CPP	15	15		
Wasser	0,5	0,5	2,5	2,5
n-Pentan	14	14		
Cyclo-Pentan			13	13
MDI (44V20)	ca. 190	ca. 190	Ca. 190	Ca. 190
Index	255	255	130	130

5

Verschäumungsergebnisse mit den erfindungsgemäßen Trimerisierungskatalysatoren.

Tabelle 3:

- 10 Zusammenfassung der Verschäumungsversuche mit verschiedenen erfindungsgemäßen Katalysatoren und Schaumformulierungen.

15 Angegeben sind die verwendeten Komponenten (Kmp. A-I, je nach Zusammensetzung erfinderisch oder nicht), deren Dosierung in (Dos. pphp), die verwendete Formulierung aus Tabelle 2, die Gelzeit (GZ) in Sekunden, sowie die Eindrückhärten in Newton nach der angegebenen Zeit in Minuten (nach dem Mischen mit MDI).

Die Katalysator-Zusammensetzungen ohne Zn sind nicht erfinderisch.

Tabelle 3:

Bsp.	Kmp.	Dos.	Kmp.	Dos.	Form Nr.	GZ /sec.	Kräfte in N nach Zeit von			
							4 min	6 min	8 min	10 min
Vgl. 1	E	1,1			1	58	191	338	433	478
1	E	1,1	A	2	1	68	178	359	425	478
2	E	1,5	A	2	1	58	243	401	460	501
3	E	1,1	C	2	1	65	221	356	420	455
4	E	1,4	C	2	1	58	237	402	446	480
Vgl. 2	E	0,65			1	79	58	148	255	350
Vgl. 3	E	0,65	I	2	1	52	193	324	406	464
Vgl. 4	E	1,3			1	53	204	345	335	463
5	E	1,85	A	2	1	51	260	360	392	434
Vgl. 5	G	0,7			1	79	42	111	200	289
Vgl. 6	G	0,7	I	2	1	58	214	316	419	452
Vgl. 7	G	1,4			1	59	227	319	406	448
6	G	2	A	2	1	57	271	365	431	453
Vgl. 8	H	0,7			1	73	51	159	258	358
Vgl. 9	H	0,7	I	2	1	52	230	355	451	503
7	H	0,7	A	2	1	91	114	254	362	449
8	H	2	A	2	1	52	287	400	482	544
Vgl. 10	F	0,7			1	76	48	107	177	218
Vgl. 11	F	0,7	I	2	1	48	161	264	366	389
9	F	0,7	B	2	1	74	109	240	329	368
10	F	1,4	B	2	1	54	179	298	351	385
Vgl. 12	F	0,7	I	2	1	59	172	295	385	448
11	F	1,6	C	2	1	59	236	353	420	441
12	F	1,4	C ; D	1 ; 1	1	58	188	353	415	452
Vgl. 13	G	0,7	I	2	1	58	156	292	387	446
13	G	1,6	C	2	1	58	244	354	389	439
Vgl. 14	E	0,65	I	2	1	58	246	286	476	503
14	E	1,5	C	2	1	58	296	421	492	543
15	E	1,35	C;D	1;1	1	58	269	410	492	536
Vgl. 15	E	0,7			2	74	70	168	248	347
Vgl. 16	E	0,7	I	2	2	54	197	316	378	419
16	E	0,7	A	2	2	67	98	236	361	424
17	E	1,4	A	2	2	47	220	352	406	442
Vgl. 17	E	0,7			3	77	75	176	271	357

Bsp.	Kmp.	Dos.	Kmp.	Dos.	Form Nr.	GZ /sec.	Kräfte in N nach Zeit von			
							4 min	6 min	8 min	10 min
Vgl. 18	E	0,7	I	2	3	59	179	305	374	403
18	E	0,7	A	2	3	80	112	268	333	378
19	E	1,4	A	2	3	59	209	314	377	422
Vgl. 19	E	0,7			4	76	58	150	236	331
Vgl. 20	E	0,7	I	2	4	54	170	306	392	442
20	E	0,7	A	2	4	68	107	240	330	399
21	E	1,4	A	2	4	49	209	357	406	443
Vgl. 21	E	0,7			5	74	68	179	267	355
Vgl. 22	E	0,7	I	2	5	51	173	297	373	414
22	E	0,7	A	2	5	82	92	226	335	391
23	E	1,4	A	2	5	58	205	317	380	405
Vgl. 23	E	1,5				58	335	415	447	491
24	E	1,6	C	2	6	57	325	440	501	532
25	E	1,55	C;D	1;1	6	58	324	428	490	533
Vgl. 24	F	1,25	I	2	6	58	315	398	476	523
26	F	1,85	C	2	6	58	293	428	491	546
27	F	1,85	C;D	1;1	6	58	277	402	460	543
Vgl. 25	w	0,65			7	76	59	193	273	341
Vgl. 26	E	1,1			7	58	136	260	356	416
28	E	1,1	A	2	7	52	179	302	420	487
29	E	0,9	A	2	7	57	144	297	405	463
Vgl. 27					8	63	54	109	196	58
30			B	2	8	61	107	204	288	360
Vgl. 28					9	50	96	169	237	306
31			C	3	9	53	143	228	298	360
Vgl. 29					9	52	59	143	203	262
32			B	2	9	52	124	243	312	365

Die erfindungsgemäßen Schäume zeigen jeweils deutlich höhere Eindruckhärten als die Vergleichsbeispiele.

- 5 Hieraus ist ersichtlich, dass die erfindungsgemäßen Trimerkatalysatoren in diversen Formulierungen eine verbesserte Aushärtung des Schaumes ermöglichen. Dabei können die Gelzeiten teilweise sogar verlängert werden oder mit gleichbleibenden Gelzeiten die positiven Effekte auf die Durchhärtung weiter verbessert werden.

Dies ist ein enormer Vorteil, da durch den geringen Einfluss auf die Gelzeit die Verarbeitbarkeit der Reaktionsmischung erhalten bleibt, z.B. hinsichtlich der Fließfähigkeit der schäumenden Mischung, und gleichzeitig die Aushärtung des Schaumes beschleunigt wird.

- 5 Aus den Versuchen ist klar ersichtlich, dass die erfindungsgemäßen Trimerisierungskatalysatoren zu einer verbesserten Aushärtung des Schaums führen. Die zuvor beschriebenen sehr guten Resultate für die Eindruckhärten der erfindungsgemäßen Schäume korrespondieren mit denen der Stauchhärte.

Patentansprüche:

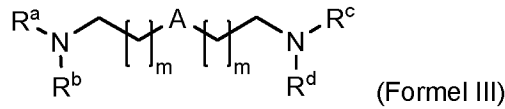
1. Zusammensetzung zur Herstellung von Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoff, umfassend zumindest eine Isocyanat-Komponente, eine Polyolkomponente, optional einen Schaumstabilisator, optional Treibmittel, wobei die Zusammensetzung mindestens einen Katalysator, der die Ausbildung einer Urethan- oder Isocyanurat-Bindung katalysiert, enthält, dadurch gekennzeichnet, dass dieser Katalysator Zinksalze und/oder eine Zink-haltige Zubereitung umfasst.
5
- 10 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zinksalze und/oder Zink-haltige Zubereitungen Zink(II)-Salze umfassen, vorzugsweise Zink(II)-Carboxylate, wobei die Carboxylate basieren auf Carbonsäuren enthaltend 1 bis 34 Kohlenstoffe, die auch ungesättigte oder aromatische Einheiten enthalten können, insbesondere umfassend Zink(II)-acetat, Zink(II)-propionat, Zink(II)-pivalat, Zink(II)-2-ethylhexanoat (Zink(II)-octoat), Zink(II)-isononanoat (Zink(II)-3,5,5-trimethylhexanoat), Zink(II)-neodecanoat, Zink(II)-ricinoleat, Zink(II)-palmitat, Zink(II)-stearat, Zink(II)-oleat, Zink(II)-laurat, Zink(II)-napthenat und/oder Zink(II)-benzoat, wobei Zink(II)-acetat und/oder Zink(II)-ricinoleat am meisten bevorzugt sind, und/oder wobei die Carboxylate auch N und O als Hetero-Atome aufweisen können, insbesondere umfassend Zink(II)-laktat, Zink(II)-glycinat, Zink(II)-hippurat, Zink(II)-citrat, und/oder Zink(II)-Seifen, wie insbesondere Zinkoleat, Zinkpalmitat, und/oder Zinkstearat.
15
20
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Zink(II)-Carboxylat in stöchiometrischer Form vorliegt, also Zn und Carboxylat im molaren Verhältnis von 1 zu 2, das heisst insbesondere keinen Überschuss an Carboxylat bzw. Carbonsäure enthält.
25
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zink-haltige Zubereitung Zinksalze, vorzugsweise Zink(II)-Salze, insbesondere Zink(II)-Carboxylat in einem Trägermedium, insbesondere umfassend Glykole, Alkoxyate und/oder Öle synthetischer und/oder natürlicher Herkunft, umfasst.
30
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich zumindest eine Stickstoff-haltige Verbindung enthalten ist, vorzugsweise umfassend Amine, Amin-Alkoxyate, Aminosäuren und/oder Amine mit mehreren Säure-Funktionen, insbesondere umfassend N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylendiamin, N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylendiamin, 2-[[2-[2-(Dimethylamino)ethoxy]ethyl]methylamino]ethanol, Fettamin-Ethoxyate, wie Talkfettamin-Ethoxyat, Cocoamin-Ethoxyat Cetyl/Stearyl-Amin-Ethoxyat oder PEG-3-Talg-Aminopropylamin, PPG-3-Talg-Aminopropylamin, Glycin, Lysin, Arginin, Sarkosin, Ethylendiamintetraacetat und/oder Ethylendiamintriacetat-kokosalkylacetamid, besonders bevorzugt sind Fettamin-Alkoxyate
35
40

einsetzbar, wobei die zumindest eine Stickstoff-haltige Verbindung insbesondere in der Zink-haltigen Zubereitung enthalten ist.

- 5 6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass
zusätzlich zumindest ein zusätzlicher Trimerisierungskatalysator enthalten ist, vorzugsweise
Carboxylate von Ammonium, Kalium und/oder anderen Alkali- oder Erdalkalimetallen, weiter
bevorzugt sind Kalium-Carboxylate, insbesondere Kaliumacetat, Kaliumformiat, Kalium-
propionat, Kaliumbutanoat, Kaliumpentanoat, Kaliumhexanoat, Kaliumheptanoat, Kalium-2
ethylhexanoat, Kaliumpivalat, Kaliumoctoat, Kaliumbutyrat, Kalium isobutytrat, Kalium
10 nonanoat, Kaliumdecanoat, Kaliumrizinoleat, Kaliumstearat, und/oder Kaliumneodecanoat,
und/oder Carboxylate von Ammonium-Kationen wie insbesondere Carboxylate von
Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetrapropylammonium, Tetrabutylammonium,
Dimethyldiallylammonium, Trimethyl-(2-hydroxypropyl) ammonium, Triethyl-(2-hydroxypropyl)
ammonium, Tripropyl-(2-hydroxypropyl) ammonium, Tributyl-(2-hydroxypropyl) ammonium,
15 Trimethyl-(2-hydroxyethyl) ammonium, Triethyl-(2-hydroxyethyl) ammonium, Tripropyl-(2-
hydroxyethyl) ammonium, Tributyl-(2-hydroxyethyl) ammonium, Dimethylbenzyl-(2-
hydroxyethyl) ammonium und/oder Dimethylbenzyl-(2-hydroxypropyl) ammonium.
- 20 7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass
zusätzlich Salze von Aminosäuren und/oder Aminosäurederivate eingesetzt werden, wobei
diese formal ableitbar sind aus der Umsetzung von aromatischen Carbonsäuren und
Aminosäuren, insbesondere sind sie erhältlich durch Umsetzung von Aminosäuren und
aromatischen Carbonsäuren, aromatischen Carbonsäureestern, aromatischen Carbon-
säurehalogeniden und/oder aromatischen Carbonsäureanhydriden.
- 25 8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als
weiterer Katalysator zusätzlich noch tertiäres Amin enthalten ist, wobei das zusätzliche tertiäre
Amin vorzugsweise mindestens 2 Stickstoffatome, pro Molekül enthält, und wobei besonders
bevorzugt einsetzbare zusätzliche tertiäre Amine ausgewählt sind aus der Gruppe 1,
bestehend aus Pentamethyldiethylentriamin, Bis-(2-dimethylaminoethyl)ether, Tris(dimethyl-
aminopropyl)amine, N-[2-[2-(dimethylamino)ethoxy]ethyl]-N-methyl-1,3-propanediamine, 2-
30 {[2-(dimethylamino)ethyl]methylamino}ethanol, 2-[[2-[2-(Dimethylamino)ethoxy]ethyl]methyl-
amino]ethanol, N-Methyl-N-(N,N-Dimethylaminopropyl)aminopropanol, N-Methyl-N-(N,N-
Dimethylaminopropyl)aminoethanol, 1-Bis[3-(dimethylamino)propyl]amino]2-propanol, 1,1'[[3-
(Dimethylamino)propyl]amino]-2-propanol, 3,3'-iminobis(N,N-dimethylpropylamin), Diiso-
propyltrimethyldiethylentriamin, Bis-(dimethylaminopropyl)methylamine Trimethylaminoethyl-
ethanolamin, 3-Dimethylamino-N,N-dimethylpropionamide, Dimethylaminopropylamin, 1-(3-
Aminopropyl)pyrrolidin, 1-(2-Aminoethyl)pyrrolidin, 1-(1-pyrrolidiny)-2-propanamin, N,N-
dimethyl-1-(pyrrolidin-1-yl)propan-2-amine, Tris(dimethylaminopropyl)amine, N,N,N'-Tetra-
40 methylethylendiamin, 1,3,5-tris(dimethylaminopropyl)-hexahydrotriazin, N,N'-bis[3-(dimethyl-

amino)propyl]urea, N-[3-(dimethylamino)propyl]urea, 1,3-bis(Dimethylamino)propan und N,N,N'N'-Tetramethylhexymethyldiamin, wobei auch Mischungen vorgenannter Amine einsetzbar sind, und/oder, vorzugsweise oder, wobei das besonders bevorzugt einsetzbare zusätzliche tertiäre Amin der Strukturformel (III) genügt:

5



mit

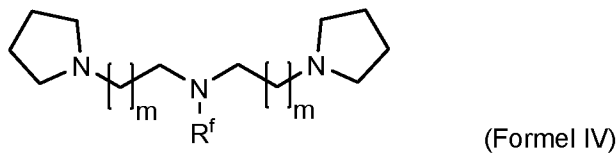
m gleich 1 oder 2,

10 A gleich O, S oder N-R^e,

R^a, R^b, R^c, R^d und R^e gleich Alkyl oder funktionalisiertes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffen und/oder, vorzugsweise oder,

wobei das besonders bevorzugt einsetzbare zusätzliche tertiäre Amin der Strukturformel IV, V oder VI genügt:

15



20



mit

m gleich 1 oder 2,

25 R^f gleich H, Methyl, Ethyl, Isopropyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxypropyl, Hydroxyethyl, 3-Aminopropyl, 2-Aminopropyl oder Aminoethyl, wobei die beiden Reste unterschiedlich oder identisch sein können.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der gesamte Massenanteil an Zink-haltiger Zubereitung am fertigen Polyurethanschaum von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 5 Gew.-% beträgt.

30

10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Zink-haltige Zubereitung enthält, welche umfasst:
- 5 (i) Zink(II)-Carboxylat, vorzugsweise wie in Anspruch 2 und/oder 3 definiert, in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%,
- (ii) Trägermedien, vorzugsweise wie in Anspruch 4 definiert, in Mengen von 10 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 70 Gew.-%,
- 10 (iii) Stickstoff-haltige Verbindung, vorzugsweise wie in Anspruch 5 definiert, in Mengen von 1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, Gew.-% bezogen auf diese gesamte Zink-haltige Zubereitung.
11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie umfasst:
- 15 eine Zink-haltige Zubereitung, umfassend Zink(II)-Salz, Trägermedium und Stickstoff-haltige Verbindung, insbesondere wie in Anspruch 10 definiert, und als weitere Bestandteile umfasst die Zusammensetzung zusätzlich
- (i) zusätzlichen Trimerisierungskatalysator, insbesondere wie in Anspruch 6 definiert, und
- 20 (ii) zusätzliches tertiäres Amin, insbesondere wie in Anspruch 8 definiert.
12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich Wasser und/oder Treibmittel, optional zumindest ein Flammschutzmittel und/oder weitere Additive umfasst, welche bei der Herstellung von Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoff vorteilhaft einsetzbar sind.
- 25
13. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoff, durch Umsetzung einer oder mehrerer Polyolkomponenten mit einer oder mehrerer Isocyanatkomponenten, wobei die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators erfolgt, der die Ausbildung einer Urethan- oder Isocyanurat-Bindung katalysiert, dadurch gekennzeichnet, dass dieser Katalysator Zinksalze und/oder eine Zink-haltige Zubereitung umfasst, vorzugsweise unter Einsatz einer Zusammensetzung wie in einem der Ansprüche 1 bis 12 definiert, insbesondere unter Einsatz einer Zink-haltigen Zubereitung wie in Anspruch 10 gekennzeichnet.
- 30
- 35
14. Verwendung von Zinksalzen und/oder Zink-haltigen Zubereitungen, insbesondere unter Einsatz einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung wie in einem der Ansprüche 1 bis 12 definiert, als Katalysator bei der Herstellung von Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen, bevorzugt zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften des Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffs, insbesondere zur Erhöhung der
- 40

Stauchhärte des Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffs zu einem frühen Zeitpunkt, im Vergleich zu Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen, die ohne die Zinksalze und/oder Zink-haltigen Zubereitungen hergestellt wurden, Stauchhärte bestimmbar nach DIN EN ISO 844:2014-11.

5

15. Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoff, erhältlich durch das erfindungsgemäße Verfahren gemäß Anspruch 13.

10

16. Verwendung von Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 15 für Zwecke der thermischen Isolation, vorzugsweise als Dämmplatten und Isolationsmittel sowie für Kühlapparaturen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/057460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08G 18/16</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/22</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/76</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/42</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/48</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009099274 A1 (VAN DER PUY MICHAEL [US] ET AL) 16 April 2009 (2009-04-16) paragraphs [00027], [0035]; claims 1,15,16,17,20	1-16
X	WO 2019122923 A1 (ECONIC TECH LTD [GB]) 27 June 2019 (2019-06-27) page 13, paragraph 0007; claims 39,41,42	1-16
X	EP 1878493 A1 (AIR PROD & CHEM [US]) 16 January 2008 (2008-01-16) cited in the application claims 13,23	1-16
X	US 4452829 A (SMITH STUART B [US]) 05 June 1984 (1984-06-05) cited in the application examples 2,4; table II	1-16
X	EP 0010407 A1 (M & T CHEMICALS INC [US]) 30 April 1980 (1980-04-30) page 3, lines 3-9; claims 1,5,7-10 page 10, line 21 - page 11, line 10	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 30 June 2022		Date of mailing of the international search report 12 July 2022
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Scheuer, Sylvie Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/057460

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2009099274	A1	16 April 2009	CA	2702260	A1	16 April 2009
				CN	101952336	A	19 January 2011
				CN	104693393	A	10 June 2015
				CN	106700120	A	24 May 2017
				EP	2197933	A2	23 June 2010
				JP	5444231	B2	19 March 2014
				JP	2011500892	A	06 January 2011
				KR	20100097110	A	02 September 2010
				US	2009099274	A1	16 April 2009
				US	2017088662	A1	30 March 2017
				US	2019315905	A1	17 October 2019
				US	2022106430	A1	07 April 2022
				WO	2009048807	A2	16 April 2009
				WO	2019122923	A1	27 June 2019
CN	111788244	A	16 October 2020				
EP	3728367	A1	28 October 2020				
JP	2021507968	A	25 February 2021				
KR	20200100777	A	26 August 2020				
TW	201934608	A	01 September 2019				
US	2020339732	A1	29 October 2020				
WO	2019122923	A1	27 June 2019				
EP	1878493	A1	16 January 2008	CN	101104149	A	16 January 2008
				EP	1878493	A1	16 January 2008
				JP	2008073684	A	03 April 2008
				KR	20080007151	A	17 January 2008
				US	2008015274	A1	17 January 2008
US	4452829	A	05 June 1984	JP	S60179415	A	13 September 1985
				US	4452829	A	05 June 1984
EP	0010407	A1	30 April 1980	AR	224375	A1	30 November 1981
				AT	2437	T	15 March 1983
				AU	530078	B2	30 June 1983
				BR	7906532	A	17 June 1980
				CA	1129838	A	17 August 1982
				DK	430079	A	13 April 1980
				EP	0010407	A1	30 April 1980
				ES	484950	A1	16 June 1980
				IL	58409	A	15 June 1983
				JP	S5554319	A	21 April 1980
				JP	S5835606	B2	03 August 1983
				MX	152225	A	12 June 1985
				NO	153006	B	23 September 1985
				NZ	191788	A	11 February 1981
				PT	70305	A	01 November 1979
				US	4200699	A	29 April 1980
				ZA	795349	B	24 September 1980

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C08G18/16	C08G18/22
		C08G18/76
		C08G18/42
		C08G18/48
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C08G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2009/099274 A1 (VAN DER PUY MICHAEL [US] ET AL) 16. April 2009 (2009-04-16) Absätze [00027], [0035]; Ansprüche 1,15,16,17,20 -----	1-16
X	WO 2019/122923 A1 (ECONIC TECH LTD [GB]) 27. Juni 2019 (2019-06-27) Seite 13, Absatz 0007; Ansprüche 39,41,42 -----	1-16
X	EP 1 878 493 A1 (AIR PROD & CHEM [US]) 16. Januar 2008 (2008-01-16) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 13,23 -----	1-16
X	US 4 452 829 A (SMITH STUART B [US]) 5. Juni 1984 (1984-06-05) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 2,4; Tabelle II -----	1-16
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> 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>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. Juni 2022		12/07/2022
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 Scheuer, Sylvie

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 010 407 A1 (M & T CHEMICALS INC [US]) 30. April 1980 (1980-04-30) Seite 3, Zeilen 3-9; Ansprüche 1,5,7-10 Seite 10, Zeile 21 - Seite 11, Zeile 10 -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2022/057460

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung		
US 2009099274 A1	16-04-2009	CA 2702260 A1	16-04-2009		
		CN 101952336 A	19-01-2011		
		CN 104693393 A	10-06-2015		
		CN 106700120 A	24-05-2017		
		EP 2197933 A2	23-06-2010		
		JP 5444231 B2	19-03-2014		
		JP 2011500892 A	06-01-2011		
		KR 20100097110 A	02-09-2010		
		US 2009099274 A1	16-04-2009		
		US 2017088662 A1	30-03-2017		
		US 2019315905 A1	17-10-2019		
		US 2022106430 A1	07-04-2022		
		WO 2009048807 A2	16-04-2009		
		WO 2019122923 A1	27-06-2019	BR 112020012249 A2	24-11-2020
CN 111788244 A	16-10-2020				
EP 3728367 A1	28-10-2020				
JP 2021507968 A	25-02-2021				
KR 20200100777 A	26-08-2020				
TW 201934608 A	01-09-2019				
US 2020339732 A1	29-10-2020				
WO 2019122923 A1	27-06-2019				
EP 1878493 A1	16-01-2008			CN 101104149 A	16-01-2008
				EP 1878493 A1	16-01-2008
		JP 2008073684 A	03-04-2008		
		KR 20080007151 A	17-01-2008		
		US 2008015274 A1	17-01-2008		
US 4452829 A	05-06-1984	JP S60179415 A	13-09-1985		
		US 4452829 A	05-06-1984		
EP 0010407 A1	30-04-1980	AR 224375 A1	30-11-1981		
		AT 2437 T	15-03-1983		
		AU 530078 B2	30-06-1983		
		BR 7906532 A	17-06-1980		
		CA 1129838 A	17-08-1982		
		DK 430079 A	13-04-1980		
		EP 0010407 A1	30-04-1980		
		ES 484950 A1	16-06-1980		
		IL 58409 A	15-06-1983		
		JP S5554319 A	21-04-1980		
		JP S5835606 B2	03-08-1983		
		MX 152225 A	12-06-1985		
		NO 153006 B	23-09-1985		
		NZ 191788 A	11-02-1981		
		PT 70305 A	01-11-1979		
		US 4200699 A	29-04-1980		
		ZA 795349 B	24-09-1980		