

Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Hartschäumen und Polyisocyanurat-Hartschäumen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen unter Verwendung von bestimmten Polyetheresterpolyolen auf Basis aromatischer Dicarbonsäuren. Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem die so erhältlichen Hartschaumstoffe sowie deren Verwendung zur Herstellung von Sandwichelementen mit starren oder flexiblen Deckschichten. Darüber hinaus richtet sich die vorliegende Erfindung auf die zugrundeliegenden Polyolkomponenten.

Die Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen durch Umsetzung von organischen oder modifizierten organischen Di- oder Polyisocyanaten mit höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, insbesondere mit Polyetherpolyolen aus der Alkylenoxidpolymerisation oder Polyesterpolyolen aus der Polykondensation von Alkoholen mit Dicarbonsäuren in Gegenwart von Polyurethankatalysatoren, Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln, Treibmitteln und weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen ist bekannt und wird in zahlreichen Patent- und Literaturveröffentlichungen beschrieben.

Im Rahmen der vorliegenden Offenbarung werden die Begriffe „Polyesterpolyol“, „Polyesterol“, „Polyesteralkohol“ und die Abkürzung „PESOL“ gleichbedeutend verwendet.

Bei Einsatz von Polyesterpolyolen ist es üblich, Polykondensate aus aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäuren und Alkandiolen und/oder -triolen bzw. Etherdiolen einzusetzen. Es ist aber auch möglich, Polyesterabfälle und hier insbesondere Polyethylterephthalat (PET)- bzw. Polybutylterephthalat (PBT)-Abfälle zu verarbeiten. Hierfür sind eine ganze Reihe von Verfahren bekannt und beschrieben. Grundlage einiger Verfahren ist die Umwandlung des Polyesters in einen Diester der Terephthalsäure, z.B. in Dimethylterephthalat. In DE-A 100 37 14 und US-A 5,051,528 werden derartige Umesterungen unter Einsatz von Methanol und Umesterungskatalysatoren beschrieben.

35

Ferner ist bekannt, dass Terephthalsäure-basierte Ester bezüglich des Brandverhaltens Phthalsäure-basierten Estern überlegen sind, wie zum Beispiel in WO 2010/043624 beschrieben.

40

Beim Einsatz der Polyesterpolyole, die auf aromatischen Carbonsäuren oder deren Derivaten basieren (wie Terephthalsäure oder Phthalsäureanhydrid), zur Herstellung von Polyurethan (PU)-Hartschaumstoffen macht sich oft die hohe Viskosität der Poly-

esterpolyole negativ bemerkbar, da somit die Viskosität der Abmischungen mit den Polyestern ansteigt und dadurch die Vermischung mit dem Isocyanat deutlich erschwert wird.

- 5 Aus der EP-A 1 058 701 sind aromatische Polyesterpolyole mit niedriger Viskosität bekannt, die durch Umesterung eines Gemisches aus Phtalsäurederivaten, Diolen, Polyolen und hydrophoben fettbasierten Materialien erhalten werden.

- 10 Zudem kann es in bestimmten Systemen zur Herstellung von PU-Hartschaumstoffen, zum Beispiel unter Verwendung von Glycerin als höherfunktionelle alkoholische Polyester-Komponente, zu Problemen mit einer unzureichenden Maßhaltigkeit kommen, d.h. das Schaumstoff-Produkt verformt sich nach der Entformung oder nach der Druckstrecke bei Verarbeitung nach dem Doppelbandverfahren deutlich.

- 15 Auch ist das Problem des Verhaltens von PU-Hartschaumstoffen im Brandfall bisher nicht für alle Systeme befriedigend gelöst. Beispielsweise kann sich beim Einsatz von Trimethylolpropan (TMP) als höherfunktionelle alkoholische Polyester-Komponente im Brandfall eine toxische Verbindung bilden.

- 20 Ein generelles Problem bei der Herstellung von Hartschaumstoffen ist die Ausbildung von Oberflächendefekten, vorzugsweise an der Grenzfläche zu metallischen Deckschichten. Diese Schaumoberflächendefekte bedingen die Ausbildung einer unebenen Metalloberfläche bei Sandwichelementen und führen somit oft zu einer optischen Beanstandung des Produkts. Eine Verbesserung der Schaumoberfläche vermindert die
25 Häufigkeit des Auftretens solcher Oberflächendefekte und führt somit zu einer optischen Verbesserung der Oberfläche von Sandwichelementen.

- Polyurethan-Hartschaumstoffe zeigen häufig eine hohe Sprödigkeit, was sich beim
30 Zuschnitt der Schäume entweder durch eine starke Staubentwicklung und hohe Empfindlichkeit des Schaums zeigt, oder im Falle des Sägens des Schaumstoffs, vor allem beim Sägen von Verbundelementen mit metallischen Deckschichten und einem Kern aus einem Polyisocyanuratschaum zur Rissbildung im Schaum führen kann.

- 35 Ferner ist es allgemein wünschenswert, Systeme mit einer möglichst hohen Eigenreaktivität bereitzustellen, um den Einsatz von Katalysatoren zu minimieren.

- Aufgabe der Erfindung ist es, Polyesterpolyole auf Basis aromatischer Dicarbonsäuren für die Herstellung von PU-Hartschaumstoffe mit geringer Sprödigkeit bereitzustellen. Aufgabe der Erfindung ist es weiterhin, eine Polyolkomponente, die die Polyesterpolyole
40 enthält, bereitzustellen, welche eine hohe Eigenreaktivität aufweist.

Weitere Aufgaben waren zudem, die Maßhaltigkeit der PU-Endprodukte zu verbessern, oder jedenfalls nicht zu verschlechtern, und auch die Bildung von toxischen Verbindungen im Brandfall zu verringern, zumindest jedoch nicht zu verschlechtern. Weiterhin sollte die Verarbeitbarkeit im Bezug auf die Ausbildung von Oberflächendefekten verbessert werden.

Darüber hinaus sollen die Polyesterpolyole eine niedrige Viskosität aufweisen, um bei der Herstellung der PU-Hartschaumstoffe gut dosiert und vermischt werden zu können. Auch die Löslichkeit von Treibmitteln, zum Beispiel von Pentan in der Polyolkomponente, sollte möglichst gut sein.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen oder Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen umfassend die Umsetzung von

- 15
- A) mindestens einem Polyisocyanat,
 - B) mindestens einem Polyetheresterpolyol, erhältlich durch Veresterung von
 - b1) 10 bis 70 Mol-% einer Dicarbonsäurezusammensetzung, enthaltend
 - b11) 50 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Dicarbonsäurezusammensetzung,
20 einer oder mehrerer aromatischer Dicarbonsäuren oder Derivate derselben,
 - b12) 0 bis 50 Mol-%, bezogen auf die Dicarbonsäurezusammensetzung
b1), einer oder mehrerer aliphatischer Dicarbonsäuren oder Derivate derselben,
 - b2) 2 bis 30 Mol-% einer oder mehrerer Fettsäuren und/oder Fettsäurederivate,
 - b3) 10 bis 70 Mol-% eines oder mehrerer aliphatischer oder cycloaliphatischer
25 Diole mit 2 bis 18 C-Atomen oder Alkoxyate derselben,
 - b4) 2 bis 50 Mol-% eines Polyetherpolyols mit einer Funktionalität größer oder
gleich 2, hergestellt durch Alkoxylierung eines Polyols mit einer Funktionalität größer 2,
30
- jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten b1) bis b4), wobei sich die Komponenten b1) bis b4) zu 100 Mol-% addieren,
- C) gegebenenfalls weiteren Polyesterpolyolen, die sich von denen der Komponente B) unterscheiden,
 - 35 D) mindestens ein Polyetherpolyol, und
 - E) gegebenenfalls Flammenschutzmitteln,
 - F) einem oder mehreren Treibmitteln,
 - G) Katalysatoren, und
 - H) gegebenenfalls weiteren Hilfsmitteln oder Zusatzstoffen,

wobei das Massenverhältnis der Summe der Komponenten B) und gegebenenfalls C) zu Komponente D) mindestens 7 beträgt.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem eine Polyolkomponente enthaltend die vorgenannten Komponenten B) bis H), wobei das Massenverhältnis der Summe der Komponenten B) und gegebenenfalls C) zu Komponente D) mindestens 7 beträgt.

10 Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind Polyurethan-Hartschaumstoffe und Polyisocyanurat-Hartschaumstoffe, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sowie deren Verwendung zur Herstellung von Sandwich-Elementen mit starren oder flexiblen Deckschichten.

15 Die Erfindung wird nachfolgend näher erläutert. Kombinationen von bevorzugten Ausführungsformen verlassen den Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht. Dies gilt insbesondere in Bezug auf die als bevorzugt gekennzeichneten Ausführungsformen der einzelnen Komponenten A) bis H) der vorliegenden Erfindung. Die nachfolgend im Rahmen von Komponente B) bis H) aufgeführten Ausführungsformen beziehen sich sowohl auf das erfindungsgemäße Verfahren und die so erhältlichen Hartschaumstoffe
20 als auch auf die erfindungsgemäßen Polyolkomponenten.

Komponente B

25 Im Rahmen der vorliegenden Offenbarung sind die Begriffe „Polyesterpolyol“ und „Polyesterol“ gleichbedeutend, ebenso die Begriffe „Polyetherpolyol“ und „Polyetherol“.

Vorzugsweise enthält die Komponente b11) mindestens eine Verbindung, die aus der Gruppe bestehend aus Terephthalsäure, Dimethylterephthalat (DMT), Polyethylenterephthalat (PET), Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid (PSA) und Isophthalsäure ausgewählt wird. Besonders bevorzugt enthält die Komponente b11) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe bestehend aus Terephthalsäure, Dimethylterephthalat (DMT), Polyethylenterephthalat (PET) und Phthalsäureanhydrid (PSA). Ganz besonders bevorzugt enthält die Komponente b11) Phthalsäureanhydrid, Dimethylterephthalat (DMT), Terephthalsäure oder Gemische daraus. Die aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Derivate der Komponente b11) werden besonders bevorzugt aus den vorgenannten aromatischen Dicarbonsäuren bzw. Dicarbonsäurederivaten und im speziellen aus Terephthalsäure und/oder Dimethylterephthalat (DMT) ausgewählt. Terephthalsäure und/oder DMT in Komponente b11) führt zu Polyetherestern B) mit besonders guten Brandschutzeigenschaften. Terephthalsäure ist dabei ganz besonders bevorzugt, da im Gegensatz zu DMT die Entstehung von störenden Abspaltungsprodukten vermieden werden kann.

Im Allgemeinen sind aliphatische Dicarbonsäuren oder -derivate (Komponente b12) zu 0 bis 30 Mol-%, bevorzugt 0 bis 10 Mol-% in der Dicarbonsäurezusammensetzung b1) enthalten. Besonders bevorzugt enthält die Dicarbonsäurezusammensetzung b1) keine aliphatischen Dicarbonsäuren oder Derivate derselben und besteht somit zu 100 Mol-% aus einer oder mehreren aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Derivate, wobei die vorgenannten bevorzugt sind.

Vorzugsweise wird die Komponente b2) in Mengen von 3 bis 20 Mol-%, besonders bevorzugt 5 bis 18 Mol-% eingesetzt.

Vorzugsweise wird die Komponente b3) in Mengen von 20 bis 60 Mol-%, bevorzugt von 25 bis 55 Mol-%, besonders bevorzugt von 30 bis 45 Mol-% eingesetzt.

Vorzugsweise wird die Komponente b4) in Mengen von 2 bis 40 Mol-%, bevorzugt 8 bis 35 Mol-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 Mol-% eingesetzt.

In einer Ausführungsform der Erfindung besteht die Fettsäure oder das Fettsäurederivat b2) aus einer Fettsäure bzw. Fettsäuremischung, einem oder mehreren Glycerin-Estern von Fettsäuren, bzw. von Fettsäuremischungen und/oder einem oder mehreren Fettsäuremonoestern, wie beispielsweise Biodiesel oder Methylestern von Fettsäuren, besonders bevorzugt besteht die Komponente b2) aus einer Fettsäure bzw. Fettsäuremischung und/oder einem oder mehreren Fettsäuremonoestern, spezifischer besteht die Komponente b2) aus einer Fettsäure bzw. Fettsäuremischung und/oder Biodiesel und im speziellen besteht die Komponente b2) aus einer Fettsäure bzw. Fettsäuremischung.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Fettsäure oder das Fettsäurederivat b2) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Rizinusöl, Polyhydroxyfettsäuren, Ricinolsäure, Stearinsäure, Hydroxyl-modifizierte Öle, Weintraubenkernöl, schwarzem Kümmelöl, Kürbiskernöl, Borretschsamenöl, Sojabohnenöl, Weizensamenöl, Rapsöl, Sonnenblumenkernöl, Erdnussöl, Aprikosenkernöl, Pistazienöl, Mandelöl, Olivenöl, Macadamianussöl, Avocadoöl, Sanddornöl, Sesamöl, Hanföl, Haselnussöl, Primelöl, Wildrosenöl, Distelöl, Walnussöl, tierischem Talg, wie beispielsweise Rindertalg, Fettsäuren, Hydroxyl-modifizierten Fettsäuren, Biodiesel, Methylestern von Fettsäuren und Fettsäureestern basierend auf Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Vaccensäure, Petroselinensäure, Gadoleinsäure, Erukasäure, Nervonsäure, Linolensäure, α - und γ -Linolensäure, Stearidonsäure, Arachidonsäure, Timnodonsäure, Clupanodonsäure und Cervonsäure sowie Mischfettsäuren.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Fettsäure oder das Fettsäurederivat b2) Ölsäure, Biodiesel, Sojaöl, Rapsöl oder Talg,

besonders bevorzugt Ölsäure, Biodiesel, Sojaöl, Rapsöl oder Rindertalg, spezifischer Ölsäure oder Biodiesel und im speziellen Ölsäure. Die Fettsäure oder das Fettsäurederivat verbessert unter anderem die Treibmittellöslichkeit bei der Herstellung von Polyurethanhartschaumstoffen.

5

Ganz besonders bevorzugt umfasst Komponente b2) kein Triglycerid, insbesondere kein Öl oder Fett. Das durch die Veresterung bzw. Umesterung freiwerdende Glycerin aus dem Triglycerid verschlechtert wie oben ausgeführt die Maßhaltigkeit des Hartschaums. Bevorzugte Fettsäuren und Fettsäurederivate sind im Rahmen von Komponente b2) insofern die Fettsäuren selbst sowie Alkylmonoester von Fettsäuren oder Alkylmonoester von Fettsäuregemischen, insbesondere die Fettsäuren selbst und/oder Biodiesel.

10

Vorzugsweise ist das aliphatische oder cycloaliphatische Diol b3) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol und 3-Methyl-1,5-pentandiol und Alkoxylaten derselben. Besonders bevorzugt ist das aliphatische Diol b3) Monoethylenglykol oder Diethylenglykol, insbesondere Diethylenglykol.

20

Komponente b4) kann insbesondere mit Hilfe von Kaliumhydroxid oder eines Amins als Katalysator hergestellt werden. Die Verwendung von KOH erfordert jedoch einen zusätzlichen Aufarbeitungsschritt. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Aminkatalysator zur Herstellung der Komponente b4) ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Dimethylethanolamin (DMEA), Imidazol und Imidazolderivate sowie Mischungen daraus, besonders bevorzugt Imidazol.

25

Vorzugsweise wird ein solches Polyetherpolyol b4) mit einer Funktionalität größer 2 eingesetzt, das durch Alkoxylierung eines Polyols mit einer Funktionalität größer oder gleich 3 hergestellt wurde.

30

Erfindungsgemäß weist das Polyetherpolyol b4) eine Funktionalität von größer als 2 auf. Vorzugsweise weist es eine Funktionalität größer oder gleich 2,7, insbesondere größer oder gleich 2,9 auf. Im Allgemeinen weist es eine Funktionalität von kleiner oder gleich 6, bevorzugt kleiner oder gleich 5, besonders bevorzugt kleiner oder gleich 4 auf.

35

Vorzugsweise wird das Polyetherpolyol b4) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Umsetzungsprodukten von Sorbit, Polyglycerin, Glycerin, Trimethylolpropan (TMP), Pentaerythrit oder deren Gemische mit einem Alkylenoxid.

40

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polyetherpolyol b4) erhältlich durch Umsetzung eines Polyols mit einer Funktionalität von größer als 2 mit Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid, bevorzugt mit Ethylenoxid. Besonders bevorzugt ist das Polyetherpolyol b4) erhältlich durch Alkoxylierung mit Ethylenoxid, was zu Polyurethan-Hartschaumstoffen mit verbesserten Brandschutzeigenschaften führt.

Vorzugsweise ist das Polyetherpolyol b4) erhältlich durch Alkoxylierung, vorzugsweise Ethoxylierung, eines Polyols, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sorbit, Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Glycerin, Polyglycerin und deren Gemischen, besonders bevorzugt eines Polyols, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Trimethylolpropan und Glycerin.

In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung besteht das Polyetherpolyol b4) aus dem Umsetzungsprodukt von Glycerin mit Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid, bevorzugt mit Ethylenoxid. Hierdurch ergibt sich eine besonders hohe Lagerstabilität der Komponente B.

In einer weiteren speziellen Ausführungsform der Erfindung besteht das Polyetherpolyol b4) aus dem Umsetzungsprodukt von Trimethylolpropan mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, bevorzugt mit Ethylenoxid. Hierdurch ergibt sich ebenfalls eine besonders hohe Lagerstabilität der Komponente B).

Vorzugsweise weist das Polyetherpolyol b4) eine OH-Zahl im Bereich von 150 bis 1250 mg KOH/g, bevorzugt 300 bis 950 mg KOH/g, besonders bevorzugt 500 bis 800 mg KOH/g auf. In diesem Bereich lassen sich besonders günstige mechanische Eigenschaften sowie Brandschutzeigenschaften erzielen.

Vorzugsweise werden pro kg Polyetheresterpolyol B) mindestens 200 mmol, besonders bevorzugt mindestens 400 mmol, insbesondere bevorzugt mindestens 600 mmol, speziell bevorzugt mindestens 800 mmol, im speziellen mindestens 1000 mmol der Komponente b4) verwendet.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht das Polyetherpolyol b4) aus dem Umsetzungsprodukt von Trimethylolpropan oder Glycerin, bevorzugt Glycerin, mit Ethylenoxid, wobei die OH-Zahl des Polyetherpolyols b4) im Bereich von 500 bis 800 mg KOH/g, bevorzugt 500 bis 650 mg KOH/g, liegt.

In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht das Polyetherpolyol b4) aus dem Umsetzungsprodukt von Trimethylolpropan oder Glycerin, bevorzugt Glycerin, mit Ethylenoxid, wobei die OH-Zahl des Polyetherpolyols b4) im

Bereich von 500 bis 800 mg KOH/g, bevorzugt 500 bis 650 mg KOH/g liegt, und das aliphatische oder cycloaliphatische Diol b3) ist Diethylenglykol, und die Fettsäure oder das Fettsäurederivat b2) ist Ölsäure.

- 5 Vorzugsweise weist das Polyetheresterpolyol B) eine zahlengewichtete mittlere Funktionalität von größer oder gleich 2, bevorzugt von größer als 2, besonders bevorzugt von größer als 2,2 und insbesondere von größer als 2,3 auf, was zu einer höheren Vernetzungsdichte des damit hergestellten Polyurethans und damit zu besseren mechanischen Eigenschaften des Polyurethanschaums führt.

10

- Zur Herstellung der Polyetheresterpolyole können die aliphatischen und aromatischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole katalysatorfrei oder vorzugsweise in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, zweckmäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgas wie Stickstoff in der Schmelze bei Temperaturen von
15 150 bis 280°C, vorzugsweise 180 bis 260°C gegebenenfalls unter vermindertem Druck bis zu der gewünschten Säurezahl, die vorteilhafterweise kleiner als 10, vorzugsweise kleiner als 2 ist, polykondensiert werden. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das Veresterungsgemisch bei den oben genannten Temperaturen bis zu einer Säurezahl von 80 bis 20, vorzugsweise 40 bis 20, unter Normaldruck und anschließend
20 unter einem Druck von kleiner als 500 mbar, vorzugsweise 40 bis 400 mbar, polykondensiert. Als Veresterungskatalysatoren kommen beispielsweise Eisen-, Cadmium-, Kobalt-, Blei-, Zink-, Antimon-, Magnesium-, Titan- und Zinnkatalysatoren in Form von Metallen, Metalloxiden oder Metallsalzen in Betracht. Die Polykondensation kann jedoch auch in flüssiger Phase in Gegenwart von Verdünnungs- und/oder Schleppmitteln, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol oder Chlorbenzol, zur azeotropen Abdestillation des
25 Kondensationswassers durchgeführt werden.

- Zur Herstellung der Polyetheresterpolyole werden die organischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole vorteilhafterweise im Molverhältnis von
30 1 : 1 bis 2,2, vorzugsweise 1 : 1,05 bis 2,1 und besonders bevorzugt 1 : 1,1 bis 2,0 polykondensiert.

- Die erhaltenen Polyetheresterpolyole weisen im Allgemeinen ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 300 bis 3000, vorzugsweise 400 bis 1000 und insbesondere 450 bis
35 800 auf.

- Im Allgemeinen ist der Anteil der erfindungsgemäßen Polyetheresterpolyole B) mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 40 Gew.-% und im Speziellen mindestens 50 Gew.-% bezogen auf die Summe der
40 Komponenten B) bis H).

Zur Herstellung der Polyurethan-Hartschaumstoffe nach dem erfindungsgemäßen Verfahren finden, neben den oben beschriebenen speziellen Polyesterpolyolen (Polyetheresterpolyole B), die an sich bekannten Aufbaukomponenten Verwendung, zu denen im Einzelnen folgendes auszuführen ist.

5

Komponente A

Unter Polyisocyanat wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine organische Verbindung verstanden, welche mindestens zwei reaktive Isocyanatgruppen pro Molekül enthält, d. h. die Funktionalität beträgt mindestens 2. Sofern die eingesetzten Polyisocyanate oder ein Gemisch mehrerer Polyisocyanate keine einheitliche Funktionalität aufweisen, so beträgt der zahlengewichtete Mittelwert der Funktionalität der eingesetzten Komponente A) mindestens 2.

15 Als Polyisocyanate A) kommen die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und vorzugsweise die aromatischen mehrwertigen Isocyanate in Betracht. Derartige mehrfunktionelle Isocyanate sind an sich bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Die mehrfunktionellen Isocyanate können insbesondere auch als Mischungen eingesetzt werden, so dass die Komponente A) in diesem Fall verschiedene mehrfunktionelle Isocyanate enthält. Als Polyisocyanat in Betracht kommende mehrfunktionelle Isocyanate weisen zwei (im folgenden Diisocyanate genannt) oder mehr als zwei Isocyanatgruppen pro Molekül auf.

25 Im Einzelnen seien insbesondere genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyltetramethylenendiisocyanat-1,4,2-methylpentamethylenendiisocyanat-1,5, Tetramethylenendiisocyanat-1,4, und vorzugsweise Hexamethylenendiisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate wie Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 30 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylenendiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, und vorzugsweise aromatische Polyisocyanate, wie 2,4- und 2,6-Toluylenendiisocyanat und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und die entsprechenden Isomerengemische, Mischungen aus 4,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanaten, Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylenendiisocyanaten.

40 Insbesondere geeignet sind 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylenendiisocyanat (TDI),

- 3,3'-Dimethyl-diphenyldiisocyanat, 1,2-Diphenylethandiisocyanat und/oder p-Phenylendiisocyanat (PPDI), Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Octamethylendiisocyanat, 2-Methylpentamethylen-1,5-diisocyanat, 2-Ethylbutylen-1,4-diisocyanat, Pentamethylen-1,5-diisocyanat, Butylen-1,4-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,
- 5 3,5-trimethyl-5-iso-cyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HXDI), 1,4-Cyclohexandiisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder -2,6-cyclohexandiisocyanat und 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Dicyclohexylmethandiisocyanat.
- 10 Häufig werden auch modifizierte Polyisocyanate, d.h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Polyisocyanate erhalten werden und die mindestens zwei reaktive Isocyanatgruppen pro Molekül aufweisen, verwendet. Insbesondere genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretdion-, Carbamat- und/oder Urethangruppen enthaltende Polyisocyanate.
- 15 Besonders bevorzugt sind als Polyisocyanate der Komponente A) folgende Ausführungsformen:
- i) Mehrfunktionelle Isocyanate auf Basis von Toluylendiisocyanat (TDI), insbesondere 2,4-TDI oder 2,6-TDI oder Mischungen aus 2,4- und 2,6-TDI;
- 20 ii) Mehrfunktionelle Isocyanate auf Basis von Diphenylmethandiisocyanat (MDI), insbesondere 2,2'-MDI oder 2,4'-MDI oder 4,4'-MDI oder oligomeres MDI, das auch als Polyphenylpolymethylenisocyanat bezeichnet wird, oder Mischungen aus zwei oder drei der vor- genannten Diphenylmethandiisocyanate, oder Roh-
- 25 MDI, welches bei der Herstellung von MDI anfällt, oder Mischungen aus mindestens einem Oligomer des MDI und mindestens einem der vorgenannten niedermolekularen MDI-Derivate;
- iii) Gemische aus mindestens einem aromatischen Isocyanat gemäß Ausführungsform i) und mindestens einem aromatischen Isocyanat gemäß Ausführungsform
- 30 ii).

Als Polyisocyanat ganz besonders bevorzugt ist polymeres Diphenylmethandiisocyanat. Bei polymerem Diphenylmethandiisocyanat (im folgenden polymeres MDI genannt) handelt es sich um ein Gemisch aus zweikernigem MDI und oligomeren Kondensationsprodukten und somit Derivaten von Diphenylmethandiisocyanat (MDI). Die Polyisocyanate können bevorzugt auch aus Mischungen von monomeren aromatischen Diisocyanaten und polymerem MDI aufgebaut sein.

35

Polymeres MDI enthält neben zweikernigem MDI ein oder mehrere mehrkernige Kondensationsprodukte des MDI mit einer Funktionalität von mehr als 2, insbesondere 3 oder 4 oder 5. Polymeres MDI ist bekannt und wird häufig als Polyphenylpolymethyl-

40

enisocyanat oder auch als oligomeres MDI bezeichnet. Polymeres MDI ist üblicherweise aus einer Mischung aus MDI-basierten Isocyanaten mit unterschiedlicher Funktionalität aufgebaut. Üblicherweise wird polymeres MDI im Gemisch mit monomerem MDI eingesetzt.

5

Die (mittlere) Funktionalität eines Polyisocyanates, welches polymeres MDI enthält, kann im Bereich von ungefähr 2,2 bis ungefähr 5 variieren, insbesondere von 2,3 bis 4, insbesondere von 2,4 bis 3,5. Eine solche Mischung von MDI-basierten mehrfunktionellen Isocyanaten mit unterschiedlichen Funktionalitäten ist insbesondere das Roh-MDI, das bei der Herstellung von MDI als Zwischenprodukt erhalten wird.

10

Mehrfunktionelle Isocyanate oder Mischungen mehrerer mehrfunktioneller Isocyanate auf Basis von MDI sind bekannt und werden beispielsweise von BASF Polyurethanes GmbH unter dem Namen Lupranat® vertrieben.

15

Vorzugsweise beträgt die Funktionalität der Komponente A) mindestens zwei, insbesondere mindestens 2,2 und besonders bevorzugt mindestens 2,4. Die Funktionalität der Komponente A) beträgt bevorzugt von 2,2 bis 4 und besonders bevorzugt von 2,4 bis 3.

20

Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Isocyanatgruppen der Komponente A) von 5 bis 10 mmol/g, insbesondere von 6 bis 9 mmol/g, besonders bevorzugt von 7 bis 8,5 mmol/g. Dem Fachmann ist bekannt, dass der Gehalt an Isocyanatgruppen in mmol/g und das sogenannte Äquivalenzgewicht in g/Äquivalent in einem reziproken Verhältnis stehen. Der Gehalt an Iso-cyanatgruppen in mmol/g ergibt sich aus dem Gehalt in Gew.-% nach ASTM D-5155-96 A.

25

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht die Komponente A) aus mindestens einem mehrfunktionellen Isocyanat ausgewählt aus Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,2'-diisocyanat und oligomerem Diphenylmethandiisocyanat. Im Rahmen dieser bevorzugten Ausführungsform enthält die Komponente (a1) besonders bevorzugt oligomeres Diphenylmethandiisocyanat und weist eine Funktionalität von mindestens 2,4 auf.

30

Die Viskosität der eingesetzten Komponente A) kann in einem weiten Bereich variieren. Vorzugsweise weist die Komponente A) eine Viskosität von 100 bis 3000 mPa*s, besonders bevorzugt von 200 bis 2500 mPa*s, auf.

35

Komponente C

40

Geeignete Polyesterpolyole C), die sich von den Polyetheresterpolyolen B) unterscheiden, können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aromatischen, oder Gemischen aus aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen hergestellt werden.

Als Dicarbonsäuren kommen insbesondere in Betracht: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Verwendet werden können ebenso Derivate dieser Dicarbonsäuren, wie beispielsweise Dimethylterephthalat. Die Dicarbonsäuren können dabei sowohl einzeln als auch im Gemisch verwendet werden. Anstelle der freien Dicarbonsäuren können auch die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie z.B. Dicarbonsäureester von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Dicarbonsäureanhydride eingesetzt werden. Als aromatische Dicarbonsäuren werden vorzugsweise Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure im Gemisch oder alleine verwendet. Als aliphatische Dicarbonsäuren werden vorzugsweise Dicarbonsäuregemische aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure in Mengenverhältnissen von beispielsweise 20 bis 35 : 35 bis 50 : 20 bis 32 Gew.-Teilen, und insbesondere Adipinsäure verwendet. Beispiele für zwei- und mehrwertige Alkohole, insbesondere Diole sind: Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaerythritol. Vorzugsweise verwendet werden Ethandiol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Diole, insbesondere Mischungen aus 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol und 1,6-Hexandiol. Eingesetzt werden können ferner Polyesterpolyole aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z.B. ω -Hydroxycaprinsäure.

Zur Herstellung der weiteren Polyesterpolyole C) kommen auch biobasierte Ausgangsstoffe und/oder deren Derivate in Frage, wie z. B. Rizinusöl, Polyhydroxyfettsäuren, Ricinolsäure, Hydroxyl-modifizierten Ölen, Weintraubenkernöl, schwarzem Kümmelöl, Kürbiskernöl, Borretschsamenöl, Sojabohnenöl, Weizensamenöl, Rapsöl, Sonnenblumenkernöl, Erdnussöl, Aprikosenkernöl, Pistazienöl, Mandelöl, Olivenöl, Macadamianussöl, Avocadoöl, Sanddornöl, Sesamöl, Hanföl, Haselnussöl, Primelöl, Wildrosenöl, Distelöl, Walnussöl, Fettsäuren, Hydroxyl-modifizierten Fettsäuren und Fettsäureester basierend auf Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Vaccensäure, Petroselin-säure, Gadoleinsäure, Erukasäure, Nervonsäure, Linolsäure, α - und γ -Linolensäure, Stearidonsäure, Arachidonsäure, Timnodonsäure, Clupanodonsäure und Cervonsäure.

Im Allgemeinen beträgt das Massenverhältnis der Polyetheresterpolyole B) zu den Polyesterpolyole C) mindestens 0,1, bevorzugt mindestens 0,25, besonders bevorzugt mindestens 0,5 und insbesondere mindestens 0,8.

- 5 In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform werden keine weiteren Polyesterpolyole C) mit umgesetzt.

Komponente D

- 10 Erfindungsgemäß wird als Komponente D) mindestens ein Polyetherpolyole D) verwendet. Die Polyetherole D) können die nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation von einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen mit Alkalihydroxiden, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Alkalialkoholaten, wie Natriummethylat, Natrium- oder Kaliummethylat oder Kaliumisopropylat, oder aminischen Alkoxylierungs-Katalysatoren, wie Dimethylethanolamin (DMEA),
- 15 Imidazol und/oder Imidazolderivate, unter Verwendung mindestens eines Startermoleküls, das 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6 reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, oder durch kationische Polymerisation mit Lewis-Säuren, wie Antimonpentachlorid, Borfluorid-Etherat oder Bleicherde, hergestellt werden.

- 20 Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugte Alkylenoxide sind Propylenoxid und Ethylenoxid, besonders bevorzugt ist Ethylenoxid.

25

- Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, organische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls N-mono-, N,N- und N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie gegebenenfalls mono- und dialkylsubstituiertes Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,3-Propylendiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Hexamethylendiamin, Phenylendiamine, 2,3-, 2,4- und 2,6-Toluyldiamin und 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diamino-diphenylmethan. Besonders bevorzugt sind die genannten diprimären Amine, beispielsweise Ethylendiamin.

35

Als Startermoleküle kommen ferner in Betracht: Alkanolamine, wie z.B. Ethanolamin, N-Methyl- und N-Ethylethanolamin, Dialkanolamine, wie z.B. Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyldiethanolamin, und Trialkanolamine, wie z.B. Triethanolamin, und Ammoniak.

40

Vorzugsweise verwendet werden zwei oder mehrwertige Alkohole, wie Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol (DEG), Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose.

- 5 Die Polyetherpolyole D), vorzugsweise Polyoxypropylenpolyole und Polyoxyethylenpolyole, besonders bevorzugt Polyoxyethylenpolyole, besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3 und im Speziellen 2 und zahlenmittlere Molekulargewichte von 150 bis 3000 g/mol, vorzugsweise 200 bis 2000 g/mol und insbesondere 250 bis 1000 g/mol.
- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein alkoxyliertes Diol, bevorzugt ein ethoxyliertes Diol, beispielsweise ethoxylierter Ethylenglykol, als Polyetherpolyol D) mitverwendet, vorzugsweise handelt es sich dabei um Polyethylenglykol.

- In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung besteht die Polyetherol-Komponente D) ausschließlich aus Polyethylenglykol, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 250 bis 1000 g/mol.
- 15

- Im Allgemeinen beträgt der Anteil der Polyetherpolyole D) 0 bis 11 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 9 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten B) bis H).
- 20

- Erfindungsgemäß ist das Massenverhältnis der Summe der Komponenten B) und C) zu der Komponente D) größer als 7, bevorzugt größer als 7,5, besonders bevorzugt größer als 8, insbesondere bevorzugt größer als 10 und speziell bevorzugt größer als 12.
- 25

- Weiterhin ist das erfindungsgemäße Massenverhältnis der Summe der Komponenten B) und C) zu der Komponente D) kleiner als 80, bevorzugt kleiner als 40, besonders bevorzugt kleiner als 30, insbesondere bevorzugt kleiner als 20, speziell bevorzugt kleiner als 16 und im speziellen kleiner als 14.
- 30

Komponente E

- Als Flammenschutzmittel E) können im Allgemeinen die aus dem Stand der Technik bekannten Flammenschutzmittel verwendet werden. Geeignete Flammenschutzmittel sind beispielsweise bromierte Ester, bromierte Ether (IxoI) oder bromierte Alkohole wie Dibromneopentylalkohol, Tribromneopentylalkohol und PHT-4-Diol, sowie chlorierte Phosphate wie Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2-chlorpropyl)phosphat (TCPP), Tris(1,3-dichlorpropyl)phosphat, Trikresylphosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat, Tetrakis-(2-chlorethyl)-ethylendiphosphat, Dimethylmethanphosphonat, Diethanolaminomethylphosphonsäurediethylester sowie handelsübliche halogenhaltige Flamm-
- 35
- 40

schutzpolyole. Als weitere Phosphate oder Phosphonate können Diethylethanphosphonat (DEEP), Triethylphosphat (TEP), Dimethylpropylphosphonat (DMPP), Diphenylkresylphosphat (DPK) als flüssige Flammschutzmittel eingesetzt werden.

- 5 Außer den bereits genannten Flammschutzmitteln können auch anorganische oder organische Flammschutzmittel, wie roter Phosphor, roten Phosphor enthaltende Zusätze, Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid, Arsenoxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat, Blähgraphit oder Cyanursäurederivate, wie z.B. Melamin, oder Mischungen aus mindestens zwei Flammschutzmitteln, wie z.B. Ammoniumpolyphosphaten und Melamin sowie gegebenenfalls Maisstärke oder Ammoniumpolyphosphat, Melamin, Blähgraphit und gegebenenfalls aromatische Polyester zum Flammfestmachen der Polyurethan-Hartschaumstoffe verwendet werden.

- 15 Bevorzugte Flammschutzmittel weisen keine mit Isocyanatgruppen reaktive Gruppen auf. Vorzugsweise sind die Flammschutzmittel bei Raumtemperatur flüssig. Besonders bevorzugt sind TCPP, DEEP, TEP, DMPP und DPK.

- 20 Im Allgemeinen beträgt der Anteil des Flammschutzmittels E), 2 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten B) bis H).

Komponente F

- 25 Zu Treibmitteln F), welche zur Herstellung der Polyurethan-Hartschaumstoffe verwendet werden, gehören vorzugsweise Wasser, Ameisensäure und Gemische daraus. Diese reagieren mit Isocyanatgruppen unter Bildung von Kohlendioxid und im Falle von Ameisensäure zu Kohlendioxid und Kohlenstoffmonoxid. Da diese Treibmittel das Gas durch eine chemische Reaktion mit den Isocyanatgruppen freisetzen, werden sie als chemische Treibmittel bezeichnet. Daneben können physikalische Treibmittel wie niedrig siedende Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden. Geeignet sind insbesondere Flüssigkeiten, welche gegenüber den Polyisocyanaten A) inert sind und Siedepunkte unter 100 °C, vorzugsweise unter 50 °C bei Atmosphärendruck aufweisen, so dass sie unter dem Einfluss der exothermen Polyadditionsreaktion verdampfen. Beispiele derartiger, vorzugsweise verwendeter Flüssigkeiten sind Alkane, wie Heptan, Hexan, n- und iso-Pentan, vorzugsweise technische Gemische aus n- und iso-Pentanen, n- und iso-Butan und Propan, Cycloalkane, wie Cyclopentan und/oder Cyclohexan, Ether, wie Furan, Dimethylether und Diethylether, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon, Carbonsäurealkylester, wie Methylformiat, Dimethyloxalat und Ethylacetat und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Dichlormonofluormethan, Difluormethan, 30 Trifluormethan, Difluorethan, Tetrafluorethan, Chlordifluorethane, 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethan, 2,2-Dichlor-2-fluorethan und Heptafluorpropan. Auch Gemische dieser

niedrigsiedenden Flüssigkeiten untereinander und/oder mit anderen substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffen können verwendet werden. Geeignet sind ferner organische Carbonsäuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Ricinolsäure und carboxylgruppenhaltige Verbindungen.

5

Vorzugsweise werden keine halogenierten Kohlenwasserstoffe als Treibmittel verwendet. Vorzugsweise werden als chemische Treibmittel Wasser, Ameisensäure-Wasser-Mischungen oder Ameisensäure verwendet, besonders bevorzugte chemische Treibmittel sind Ameisensäure-Wasser-Mischungen oder Ameisensäure. Vorzugsweise werden als physikalische Treibmittel Pentan isomere, bzw. Mischungen von Penta-

10

nisomeren verwendet.

Die chemischen Treibmittel können dabei alleine, d.h. ohne Zusatz von physikalischen Treibmitteln, oder zusammen mit physikalischen Treibmitteln verwendet werden. Vorzugsweise werden die chemischen Treibmittel zusammen mit physikalischen Treibmitteln verwendet, wobei die Verwendung von Ameisensäure-Wasser-Mischungen oder reiner Ameisensäure zusammen mit Pentan isomeren oder Gemischen aus Pentan isomeren bevorzugt sind.

15

Die Treibmittel sind entweder ganz oder teilweise in der Polyolkomponente (d.h. B+C+D+E+F+G+H) gelöst oder werden direkt vor dem Verschäumen der Polyolkomponente über einen Statikmischer zudosiert. Für gewöhnlich liegen Wasser, Ameisensäure-Wasser-Mischungen oder Ameisensäure ganz oder teilweise in der Polyolkomponente gelöst vor und wird das physikalische Treibmittel (beispielsweise Pentan) und gegebenenfalls der Rest des chemischen Treibmittels „online“ dosiert.

20

25

Zu der Polyolkomponente wird in situ Pentan, eventuell ein Teil des chemischen Treibmittels, sowie teilweise oder vollständig der Katalysator zugegeben. Die Hilfs- und Zusatzstoffe, wie auch die Flammenschutzmittel sind bereits im Polyolblend enthalten.

30

Die eingesetzte Menge des Treibmittels bzw. der Treibmittelmischung liegt bei 1 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Komponenten B) bis H).

35

Dient Wasser, Ameisensäure oder eine Ameisensäure-Wasser-Mischung als Treibmittel, so wird es vorzugsweise der Polyolkomponente (B+C+D+E+F+G+H) in einer Menge von 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B), zugesetzt. Der Zusatz des Wassers, der Ameisensäure oder der Ameisensäure-Wasser-Mischung kann in Kombination mit dem Einsatz der anderen beschriebenen Treibmittel erfolgen. Bevorzugt wird Ameisensäure oder eine Ameisensäure-Wasser-Mischung in Kombination mit Pentan eingesetzt.

40

Komponente G

5 Als Katalysatoren G) zur Herstellung der Polyurethan-Hartschaumstoffe werden insbesondere Verbindungen verwendet, die die Reaktion der reaktiven Wasserstoffatome, insbesondere Hydroxylgruppen, enthaltenden Verbindungen der Komponenten B) bis H) mit den Polyisocyanaten A) stark beschleunigen.

10 Zweckmäßigerweise verwendet werden basische Polyurethankatalysatoren, beispielsweise tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, Dicyclohexylmethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyldiaminodiethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, N-Methyl- bzw. N-Ethylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N,N-Tetramethylbutandiamin, N,N,N,N-Tetramethylhexandiamin-1,6, Pentamethyldiethylentriamin, Bis(2-
15 dimethylaminoethyl)ether, Dimethylpiperazin, N-Dimethylaminoethylpiperidin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Azabicyclo-(2,2,0)-octan, 1,4-Diazabicyclo.(2,2,2).octan(Dabco) und Alkanolaminverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, Dimethylaminoethanol, 2-(N,N-Dimethylaminoethoxy)ethanol, N,N',N''-Tris-(dialkylaminoalkyl)hexahydrotriazine, z.B. N,N',N''-Tris-(dimethylamino-
20 propyl)-s-hexahydrotriazin, und Triethylendiamin. Geeignet sind jedoch auch Metallsalze, wie Eisen(II)-chlorid, Zinkchlorid, Bleioctoat und vorzugsweise Zinnsalze, wie Zinn-dioctoat, Zinndiethylhexoat und Dibutylzinndilaurat sowie insbesondere Mischungen aus tertiären Aminen und organischen Zinnsalzen.

25 Als Katalysatoren kommen ferner in Betracht: Amidine, wie 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Tetraalkylammoniumhydroxide, wie Tetramethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid und Alkalialkoholate, wie Natriummethylat und Kaliumisopropylat, Alkalicarboxylate sowie Alkalisalze von langkettigen Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls seitenständigen OH-Gruppen. Vorzugs-
30 weise verwendet werden 0,001 bis 10 Gew.-teile Katalysator bzw. Katalysatorkombination, bezogen (d. h. gerechnet) auf 100 Gewichtsteile der Komponente B). Es besteht auch die Möglichkeit, die Reaktionen ohne Katalyse ablaufen zu lassen. In diesem Fall wird die katalytische Aktivität von mit Aminen gestarteten Polyolen ausgenutzt.

35 Wird beim Verschäumen ein größerer Polyisocyanatüberschuss verwendet, kommen als Katalysatoren für die Trimerisierungsreaktion der überschüssigen NCO-Gruppen untereinander ferner in Betracht: Isocyanuratgruppen bildende Katalysatoren, beispielsweise Ammoniumionen- oder Alkalimetallsalze, speziell Ammonium- oder Alkalimetallcarboxylate, alleine oder in Kombination mit tertiären Aminen. Die Isocyanurat-
40 Bildung führt zu flammwidrigen PIR-Schaumstoffen, welche bevorzugt im technischen

Hartschaum, beispielsweise im Bauwesen als Dämmplatte oder Sandwichelemente, eingesetzt werden.

- 5 Weitere Angaben zu den genannten und weitere Ausgangsstoffe können der Fachliteratur, beispielsweise dem Kunststoffhandbuch, Band VII, Polyurethane, Carl Hanser Verlag München, Wien, 1., 2. und 3. Auflage 1966, 1983 und 1993, entnommen werden.

10 Komponente H

- Der Reaktionsmischung zur Herstellung der Polyurethan-Hartschaumstoffe können gegebenenfalls noch weitere Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe H) zugesetzt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und bakteriostatisch wirkende Substanzen.

- 20 Als oberflächenaktive Substanzen kommen z.B. Verbindungen in Betracht, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Zellstruktur der Kunststoffe zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie die Natriumsalze von Ricinusölsulfaten oder von Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z.B. ölsaures Diethylamin, stearinsäures Diethanolamin, ricinolsäures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z.B. Alkali- oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethandisulfonsäure und 25 Ricinolsäure; Schaumstabilisatoren, wie Siloxanoxalkylen-Mischpolymerisate und andere Organopolysiloxane, oxethylierte Alkylphenole, oxethylierte Fettalkohole, Paraffinöle, Ricinusöl- bzw. Ricinolsäureester, Türkischrotöl und Erdnussöl, und Zellregler, wie Paraffine, Fettalkohole und Dimethylpolysiloxane. Zur Verbesserung der Emulgierwirkung, der Zellstruktur und/oder Stabilisierung des Schaumes eignen sich ferner oligomere Acrylate mit Polyoxyalkylen- und Fluoralkanresten als Seitengruppen. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.- 30 teile, bezogen (d. h. gerechnet) auf 100 Gew.-Teile der Komponente B), angewandt.

- 35 Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwerungsmittel, Mittel zur Verbesserung des Abriebverhaltens in Anstrichfarben, Beschichtungsmittel usw. zu verstehen. Im Einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrysotil und Talkum, Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze, wie Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid und Zinksulfid, sowie Glas u.a. Vorzugsweise 40

verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Copräzipitate aus Bariumsulfat und Aluminiumsilikat sowie natürliche und synthetische faserförmige Mineralien wie Wollastonit, Metall- und insbesondere Glasfasern verschiedener Länge, die gegebenenfalls geschichtet sein können. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Kohle, Melamin, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Pflanzpolymerisate sowie Cellulosefasern, Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan-, Polyesterfasern auf der Grundlage von aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäureestern und insbesondere Kohlenstofffasern.

Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden und werden der Reaktionsmischung vorteilhafterweise in Mengen von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten A) bis H), zugegeben, wobei jedoch der Gehalt an Matten, Vliesen und Geweben aus natürlichen und synthetischen Fasern Werte bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten A) bis H), erreichen kann.

Nähere Angaben über die oben genannten anderen üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers" Band XVI, Polyurethanes, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964, oder dem Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, Band VII, Hanser-Verlag, München, Wien, 1. und 2. Auflage, 1966 und 1983 zu entnehmen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Polyolkomponente enthaltend:

10 bis 90 Gew.-% der Polyetheresterpolyole B),

0 bis 60 Gew.-% der weiteren Polyesterpolyole C),

0,1 bis 11 Gew.-% der Polyetherpolyole D),

2 bis 50 Gew.-% Flammschutzmittel E),

1 bis 45 Gew.-% Treibmittel F),

0,5 bis 10 Gew.-% Katalysatoren G), und

0,5 bis 20 Gew.-% weitere Hilfs- und Zusatzstoffe H),

jeweils wie vorstehend definiert und jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten B) bis H), wobei sich die Gew.-% zu 100 Gew.-% ergänzen, und wobei das Massenverhältnis der Summe der Komponenten B) und C) zu Komponente D) mindestens 7 beträgt.

Besonders bevorzugt umfasst die Polyolkomponente

50 bis 90 Gew.-% der Polyetheresterpolyole B),

0 bis 20 Gew.-% der weiteren Polyesterpolyole C),

2 bis 9 Gew.-% der Polyetherpolyole D),

5 bis 30 Gew.-% Flammschutzmittel E),

1 bis 30 Gew.-% Treibmittel F),

- 0,5 bis 10 Gew.-% Katalysatoren G), und
0,5 bis 20 Gew.-% weitere Hilfs- und Zusatzstoffe H),
jeweils wie vorstehend definiert und jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Kom-
ponenten B) bis H), wobei sich die Gew.-% zu 100 Gew.-% ergänzen, und wobei das
5 Massenverhältnis der Summe der Komponenten B) und C) zu Komponente D) mindes-
tens 7,5 beträgt.

- Weiterhin ist das erfindungsgemäße Massenverhältnis der Summe der Komponenten
B) und gegebenenfalls C) zu der Komponente D) in den erfindungsgemäßen Polyol-
10 komponenten vorzugsweise kleiner als 80, bevorzugt kleiner als 40, besonders bevor-
zugt kleiner als 30, insbesondere bevorzugt kleiner als 20, speziell bevorzugt kleiner
als 16 und im speziellen kleiner als 14.

- Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Hartschaumstoffe werden die
15 gegebenenfalls modifizierten organischen Polyisocyanate A), die speziellen erfin-
dungsgemäßen Polyetheresterpolyole B), gegebenenfalls die weiteren Polyesterpolyo-
le C), die Polyetherole D) und die weiteren Komponenten E) bis H) in solchen Mengen
vermischt, dass das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate A) zur
Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Komponenten B), gegebenenfalls C) so-
20 wie D) bis H), 1 bis 6:1, vorzugsweise 1,6 bis 5:1 und insbesondere 2,5 bis 3,5:1, be-
trägt.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

25 Beispiele

Es wurden die nachstehenden Polyesterpolyole (Polyesterole 1 und 3) bzw. Polyether-
esterpolyole (Polyesterol 2 und Polyesterol 4) eingesetzt.

- 30 Polyesterol 1 (Vergleich): Veresterungsprodukt von 34 mol-% Terephthalsäure, 9 mol-
% Ölsäure, 40 mol-% Diethylenglykol und 17 mol-% Glycerin mit einer Hydroxylfunktio-
nalität von 2,33, einer Hydroxylzahl von 244 mg KOH/g und einem Ölsäuregehalt im
Polyesterol von 20,3 Gewichts-%.
- 35 Polyesterol 2 (erfindungsgemäß): Veresterungsprodukt von 31 mol-% Terephthalsäure,
8 mol-% Ölsäure, 43 mol-% Diethylenglykol und 18 mol-% eines Polyethers auf Basis
von Glycerin und Ethylenoxid mit einer OH-Funktionalität von 3 und einer Hydroxylzahl
von 535 mg KOH/g. Der Polyester weist eine Hydroxylfunktionalität von 2,31, eine Hyd-
roxylzahl von 238 mg KOH/g und einen Ölsäuregehalt im Polyesterol von 14,7 Ge-
40 wichts-% auf.

Polyesterol 3 (Vergleich): Veresterungsprodukt von 30,5 mol-% Phthalsäureanhydrid, 12 mol-% Ölsäure, 39,5 mol-% Diethylenglykol und 18 mol-% Trimethylolpropan mit einer Hydroxylfunktionalität von 2,22, einer Hydroxylzahl von 247 mg KOH/g und einem Ölsäuregehalt im Polyesterol von 24,9 Gewichts-%.

5

Polyesterol 4 (erfindungsgemäß): Veresterungsprodukt von 25 mol-% Phthalsäureanhydrid, 15 mol-% Ölsäure, 37 mol-% Diethylenglykol und 23 mol-% eines Polyethers auf Basis Trimethylolpropan und Ethylenoxid mit einer OH-Funktionalität von 3 und einer Hydroxylzahl von 610 mg KOH/g. Der Polyester weist eine Hydroxylfunktionalität von 2,22, eine Hydroxylzahl von 244 mg KOH/g und einen Ölsäuregehalt im Polyesterol von 24,5 Gewichts-% auf.

10

Bestimmung von Härtung und Sprödigkeit des Polyurethan-Hartschaumstoffs

15 Die Härtung wurde mit dem Bolzentest ermittelt. Dazu wurde 2,5; 3; 4; 5; 6 und 7 Minuten nach Vermischung der Komponenten des Polyurethan-Schaumstoffs in einem Polystyrol-Becher ein Stahlbolzen mit einer Kugelkalotte von 10 mm Radius mit einer Zug/Druckprüfmaschine 10 mm tief in den entstandenen Schaumpilz eingedrückt. Die dafür erforderliche Maximalkraft in N ist ein Maß für die Härtung des Schaumstoffs.

20

Als Maß für die Sprödigkeit des Polyisocyanurat-Hartschaumstoffes wurde der Zeitpunkt ermittelt, bei dem die Oberfläche des Hartschaumstoffes beim Bolzentest sichtbare Bruchzonen aufwies (Bruch beim Bolzentest). Ferner wurde die Sprödigkeit direkt nach der Verschäumung durch Drücken des Schaums subjektiv bestimmt (Sprödigkeit subjektiv) und gemäß einem Notensystem von 1 bis 6 beurteilt. 1 bedeutet, dass der Schaum kaum spröde ist, 6 bedeutet, dass der Schaum eine hohe Sprödigkeit aufweist.

25

Bestimmung der Eigenreaktivität der Polyurethansysteme

30

Die nachfolgend beschriebenen Polyurethansysteme wurden durch Variation der Polyurethan-Katalysatorkonzentration auf eine einheitliche Abbindezeit eingestellt. Wurde bei einem System eine geringere Katalysatorkonzentration benötigt, bedeutete dies, dass das System eine höhere Eigenreaktivität aufwies.

35

Beispiele 1 und 2 sowie Vergleichsbeispiele 1 und 2

Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen (Variante 1)

Die Isocyanate sowie die mit Isocyanat reaktiven Komponenten wurden zusammen mit den Treibmitteln, Katalysatoren und allen weiteren Zusatzstoffen bei einem konstanten Mischungsverhältnis von Polyol zu Isocyanat von 100 : 190 verschäumt.

5 Polyolkomponente:

- | | | |
|----|-------------------|---|
| | 79 Gewichtsteile | Polyesterol gemäß Beispielen bzw. Vergleichsbeispielen |
| | 6 Gewichtsteile | Polyetherol aus ethoxyliertem Ethylenglykol mit einer Hydroxyfunktionalität von 2 und einer Hydroxyszahl von 190 mg KOH/g |
| 10 | 13 Gewichtsteile | Flammschutzmittel Trischlorisopropylphosphat (TCPP) |
| | 2,0 Gewichtsteile | Stabilisator Tegostab B8443 (siliconhaltiger Stabilisator) |

Zusatzstoffe:

- | | | |
|----|--|--|
| 15 | 15,0 Gewichtsteile
Gew.-% Iso-Pentan) | Pentan S 80:20 (bestehend aus 80 Gew.-% n-Pentan und 20 Gew.-% Iso-Pentan) |
| | ca. 1,9 Gewichtsteile | Wasser |
| | 1,6 Gewichtsteile | Kaliumacetat-Lösung (47 Gew.-% in Ethylenglykol) |
| | weiterhin | Bis(2-dimethylaminoethyl)ether-Lösung (70 Gew.-% in Dipropylenglykol) zum Einstellen der Abbindezeiten, im Folgenden auch Katalysator 1 genannt. |
| 20 | | |

Isocyanatkomponente:

- | | | |
|----|-------------------|--|
| 25 | 190 Gewichtsteile | <i>Lupranat® M50 (polymeres Methylen-diphenyldiisocyanat (PMDI), mit einer Viskosität von ca. 500 mPa*s bei 25 °C von BASF SE)</i> |
|----|-------------------|--|

- Die Komponenten wurden mittels eines Laborrührwerks intensiv vermischt. Die Rohdicke wurde dabei bei konstantem Pentangehalt von 15,0 Teilen durch Variation des Wassergehalts auf 32 +/- 1 g/L eingestellt. Die Abbindezeit wurde ferner auf 49 +/- 1 s durch Variation des Anteils der Bis(2-dimethylaminoethyl)ether-Lösung (70 Gew.-% in Dipropylenglykol) (Katalysator 1) eingestellt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

35

Tabelle 1:

	Polyesterol 1	Polyesterol 2	Polyesterol 3	Polyesterol 4
Härtung				

2,5 min	36	39	32	35
3 min	47	47	39	42
4 min	66	63	57	56
Summe (2,5; 3 und 4 min)	149	149	128	133
Sprödigkeit (subjektiv)	6	2,5	6	2
Bruch beim Bolzentest	3 min	kein Bruch	2,5 min	kein Bruch
Katalysator 1	1	0,4	0,9	0,6

Man erkennt dabei deutlich, dass die erfindungsgemäßen Polyesterpolyole 2 und 4 die Sprödigkeit des Dämmstoffs herabsenken und die Eigenreaktivität der Systeme erhöhen, ohne einen negativen Effekt auf die Schaumhärtung zu haben.

5

Beispiele 3 und 4 sowie Vergleichsbeispiele 3 und 4

Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen (Variante 2)

- 10 Die Verschäumung erfolgte analog zur Variante 1, wobei das in der Variante 1 verwendete chemische Treibmittel Wasser in Variante 2 durch Ameisensäurelösung (85 Gew.-% in Wasser) als chemisches Treibmittel ersetzt wurde.

- 15 Die Komponenten wurden mittels eines Laborrührwerks intensiv vermischt. Die Rohdicke wurde dabei bei konstantem Pentangehalt von 15,0 Teilen durch Variation des Gehalts an Ameisensäurelösung (85 Gew.-% in Wasser) auf 32 +/- 1 g/L eingestellt. Die Abbindezeit wurde ferner auf 51 +/- 1 s durch Variation des Anteils der Bis(2-dimethylaminoethyl)ether-Lösung (70 Gew.-% in Dipropylenglykol; (Katalysator 1)) eingestellt.

20

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2:

	Polyesterol 1	Polyesterol 2	Polyesterol 3	Polyesterol 4
Härtung				
2,5 min	28	34	24	31
3 min	36	42	31	38
4 min	55	56	46	50

Summe (2,5; 3 und 4 min)	119	132	101	119
Sprödigkeit (subjektiv)	6	4,5	6	3
Bruch beim Bolzentest	2,5 min	4 min	3 min	5 min
Katalysator 1	3,2	1,6	2,7	2,2

Man erkennt dabei deutlich, dass die erfindungsgemäßen Polyesterole 2 und 4 die Sprödigkeit des Dämmstoffs herabsenken und die Eigenreaktivität der Systeme erhöhen, ohne einen negativen Effekt auf die Schaumhärtung zu haben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen durch Umsetzung von
- A) mindestens einem Polyisocyanat,
B) mindestens einem Polyetheresterpolyol, erhältlich durch Veresterung von
- b1) 10 bis 70 Mol-% einer Dicarbonsäurezusammensetzung, enthaltend
- b11) 50 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Dicarbonsäurezusammensetzung, einer oder mehrerer aromatischer Dicarbonsäuren oder Derivate derselben,
b12) 0 bis 50 Mol-%, bezogen auf die Dicarbonsäurezusammensetzung b1), einer oder mehrerer aliphatischer Dicarbonsäuren oder Derivate derselben,
- b2) 2 bis 30 Mol-% einer oder mehrerer Fettsäuren oder Fettsäurederivate,
b3) 10 bis 70 Mol-% eines oder mehrerer aliphatischer oder cycloaliphatischer Diole mit 2 bis 18 C-Atomen oder Alkoxyate derselben,
b4) 2 bis 50 Mol-% eines Polyetherpolyols mit einer Funktionalität größer oder gleich 2, hergestellt durch Alkoxylierung eines Polyols mit einer Funktionalität größer 2,
- jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten b1) bis b4), wobei sich die Komponenten b1) bis b4) zu 100 Mol-% addieren,
- C) gegebenenfalls weiteren Polyesterpolyolen, die sich von denen der Komponente B) unterscheiden,
D) mindestens ein Polyetherpolyol,
E) gegebenenfalls Flammenschutzmitteln,
F) einem oder mehreren Treibmitteln,
G) Katalysatoren, und
H) gegebenenfalls weiteren Hilfsmitteln oder Zusatzstoffen,
- wobei das Massenverhältnis der Summe der Komponenten B) und gegebenenfalls C) zu Komponente D) mindestens 7 beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Massenverhältnis von Polyetheresterpolyolen B) zu den weiteren Polyesterpolyolen C), die sich von denen der Komponente B) unterscheiden, mindestens 0,1 beträgt.

26

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass keine weiteren Polyesterpolyole C) mit umgesetzt werden.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyetheralkohol b4) eine Funktionalität von > 2 aufweist.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyetheralkohol b4) hergestellt ist durch Alkoxylierung eines Polyols, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sorbit, Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Glycerin, Polyglycerin und deren Gemischen.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyetheralkohol b4) durch Alkoxylierung mit Ethylenoxid hergestellt ist.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b11) ein oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Terephthalsäure, Dimethylterephthalat, Polyethylterephthalat, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid und Isophthalsäure, enthält.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicarbonsäurezusammensetzung b1) keine aliphatischen Dicarbonsäuren b12) enthält.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Fettsäure oder das Fettsäurederivat b2) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Rizinusöl, Polyhydroxyfettsäuren, Ricinolsäure, Hydroxyl-modifizierte Öle, Weintraubenkernöl, schwarzem Kümmelöl, Kürbiskernöl, Borretschsamenöl, Sojabohnenöl, Weizensamenöl, Rapsöl, Sonnenblumenkernöl, Erdnussöl, Aprikosenkernöl, Pistazienöl, Mandelöl, Olivenöl, Macadamianussöl, Avocadoöl, Sanddornöl, Sesamöl, Hanföl, Haselnussöl, Primelöl, Wildrosenöl, Distelöl, Walnussöl sowie Fettsäuren, Hydroxyl-modifizierten Fettsäuren und Fettsäureestern basierend auf Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Vaccensäure, Petroselinsäure, Gadoleinsäure, Eruksäure, Nervensäure, Linolsäure, α - und γ -Linolensäure, Stearidonsäure, Arachidonsäure, Timnodonsäure, Clupanodonsäure und Cervonsäure.

27

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Fettsäure oder das Fettsäurederivat b2) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ölsäure und Ölsäuremethylester.
- 5 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die aliphatischen oder cycloaliphatischen Diole b3) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol und 3-Methyl-1,5-Pentandiol und Alkoxylaten derselben.
- 10 12. Polyurethan-Hartschaumstoff erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11.
- 15 13. Verwendung von Polyurethan-Hartschaumstoff nach Anspruch 12 zur Herstellung von Sandwichelementen mit starren oder flexiblen Deckschichten.
14. Polyolkomponente zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen enthaltend
10 bis 90 Gew.-% der Polyetheresterpolyole B),
20 0 bis 60 Gew.-% der weiteren Polyesterpolyole C),
0,1 bis 11 Gew.-% der Polyetherpolyole D),
2 bis 50 Gew.-% Flammschutzmittel E),
1 bis 45 Gew.-% Treibmittel F),
0,5 bis 10 Gew.-% Katalysatoren G),
25 0,5 bis 20 Gew.-% weitere Hilfs- und Zusatzstoffe H),
jeweils wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 definiert, wobei das Massenverhältnis der Summe der Komponenten B) und C) zu Komponente D) mindestens 7 beträgt.
- 30