



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 51 268 A1** 2005.06.02

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 51 268.3**

(22) Anmeldetag: **31.10.2003**

(43) Offenlegungstag: **02.06.2005**

(51) Int Cl.7: **C01B 33/44**

**C08K 7/10, C08L 75/04, C08G 18/82**

(71) Anmelder:

**BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE**

(72) Erfinder:

**Biedermann, Anja, Dr., 49356 Diepholz, DE;  
Pretzsch, Regina, 32351 Stemwede, DE; Tischer,  
Gerlinde, 01945 Ruhland, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Modifizierte Schichtsilikate und Polyurethane, enthaltend exfolierte Schichtsilikate**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft modifizierte Schichtsilikate, erhältlich durch i) Bereitstellen von Schichtsilikaten, ii) Aufweitung des Schichtabstands durch Einlagerung von Ammoniumverbindungen, die eine Säuregruppe aufweisen, und iii) Veresterung der Säuregruppe der eingelagerten Ammoniumverbindung mit Di- oder Polyolen sowie Polyurethane, bevorzugt Polyurethanschaumstoffe, enthaltend exfolierte Schichtsilikate.

### Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft modifizierte Schichtsilikate, erhältlich durch i) Bereitstellen von Schichtsilikaten, ii) Aufweitung des Schichtabstands durch Einlagerung von Ammoniumverbindungen, die eine Säuregruppe aufweisen, und iii) Veresterung der Säuregruppe der eingelagerten Ammoniumverbindung mit Di- oder Polyolen, sowie Polyurethane, bevorzugt Polyurethanschaumstoffe, enthaltend exfolierte Schichtsilikate.

#### Stand der Technik

**[0002]** Der Einsatz von Schichtsilikaten in Polyurethanen ist bekannt. EP-A-1209189 beschreibt den Einsatz von Nanocomposites in PUR-Schaumstoffen. Die Clays dienen als Nucleierungsmittel und Gasbarriere mit dem Ergebnis der Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit. Eine Exfolierung der Schichtsilikate erfolgt nicht.

**[0003]** In DE-A-10032334 wird der Einbau von silikathaltigen Nanofüllstoffen ohne Nachteile auf die Rohdichte beschrieben. Es wird offenbart, dass aufgeweiteten Schichtsilikate bei der PUR-Schaumstoffherstellung delaminiert und bevorzugt in den Zellstegen eingebaut werden. Als Schichtsilikat wurde Cloisite 30 A verwendet, die Einarbeitung des Cloisite 30 A erfolgt durch Einrühren in die A-Komponente und sofortiges Verschäumen mit dem Isocyanat. Ein Nachteil der hier offenbarten Füllstoffe ist, dass sie sich in der A-Komponente sehr schnell absetzen, was eine geringe Lagerstabilität der A-Komponente zu Folge hat.

**[0004]** WO 03/059817 beschreibt eine Nanodispersion, die ein Schichtsilikat und eine Verbindung, die in das Schichtsilikat eingelagert ist, enthält. Die Dispersion wird als Füllstoff bei der Polyurethanschaumstoffherstellung verwendet. Die in das Schichtsilikat eingelagerte Verbindung weist hydrophile Endgruppen auf, enthält jedoch keine Säuregruppen.

#### Aufgabenstellung

**[0005]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Füllstoffe zur Polyurethanherstellung bereit zu stellen, die einerseits eine lagerstabile Polyolkomponente gewährleisten und andererseits zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führen.

**[0006]** Die Aufgabe konnte durch ein modifiziertes Schichtsilikat gelöst werden, welches durch Einlagerung einer Säuregruppe enthaltenden Verbindung in das Silikat und anschließender Veresterung der Säuregruppe erhältlich ist.

**[0007]** Gegenstand der Erfindung sind daher modifizierte Schichtsilikate, erhältlich durch

- i) Bereitstellen von Schichtsilikaten,
- ii) Modifizierung durch Einlagerung von Ammoniumverbindungen, die eine Säuregruppe aufweisen und
- iii) Veresterung der Säuregruppe der eingelagerten Ammoniumverbindung mit Di- oder Polyolen.

**[0008]** Unter Schichtsilikate werden die aus dem Stand der Technik bekannten Silikatstrukturen mit zweidimensionalen Schichten aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern verstanden (im Stand der Technik auch als Blatt- oder Phyllosilicate bekannt). Beispiele für geeignete Schichtsilikate sind Bentonit, Talk, Pyrophyllit, Glimmer, Serpentin, Kalinit oder Gemische davon. Bevorzugt verwendet wird Bentonit.

**[0009]** Nach Bereitstellung der Schichtsilikate (Schritt i) werden diese modifiziert. Zur Modifizierung der Schichtsilikate werden zwischen den Schichten nach aus dem Stand der Technik bekannten Methoden Ammoniumverbindungen, die mindestens eine Säuregruppe, bevorzugt eine Carbonsäuregruppe aufweisen, eingelagert. (Schritt ii) Die Einlagerung erfolgt durch Austausch der im Schichtgitter der Silikate enthaltenen Kationen durch die Ammoniumverbindungen mit mindestens einer Säuregruppe und führt im allgemeinen zu einer Aufweitung des Schichtabstands.

**[0010]** In einer bevorzugten Ausführungsform führt die Einlagerung der Ammoniumverbindung, die mindestens eine Säuregruppe aufweist, zu modifizierten Schichtsilikaten mit einem Schichtabstand von 1 bis 2 nm.

**[0011]** In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Säuregruppe aufweisenden Ammoniumverbindung um ein Ammoniumsalz einer Aminoalkylensäure, wobei der Alkylrest 5 bis 50, bevorzugt 8 bis 30, besonders bevorzugt 10 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist. Insbesondere handelt es sich bei der Säuregruppe aufweisenden Ammoniumverbindung um ein Ammoniumsalz der Aminododekansäure.

**[0012]** Nach Einlagerung der von Ammoniumverbindungen, die eine Säuregruppe aufweisen erfolgt eine Veresterung der Säuregruppe der eingelagerten Ammoniumverbindung mit Di- oder Polyolen (Schritt iii).

**[0013]** Als Di- oder Polyole werden im allgemeinen Alkohole mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Beispiele für zwei- und mehrwertige Alkohole sind: Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Glycerin und Trimethylolpropan oder Gemische davon. Vorzugsweise verwendet werden Ethandiol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol und Mischungen aus mindestens zwei der genannten Diöle.

**[0014]** Zur Herstellung der Veresterungsprodukte können die Di- oder Polyole und die Säuregruppe enthaltende Ammoniumverbindung, welche bereits in die Schichtsilikate eingelagert wurde, katalysatorfrei oder vorzugsweise in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, zweckmäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgasen, wie z.B. Stickstoff, in der Schmelze bei Temperaturen von 150°C bis 250°C, vorzugsweise 200°C bis 230°C gegebenenfalls unter vermindertem Druck verestert werden.

**[0015]** In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Veresterung soweit betrieben, dass die in Schritt iii) erhaltenen modifizierten Schichtsilikate, enthaltend die veresterte Ammoniumverbindung, eine Säurezahl von weniger als 4 mg KOH/g, mehr bevorzugt von weniger als 2 mg KOH/g, besonders bevorzugt von weniger als 1 mg KOH/g, insbesondere 0,9 bis 0,1 mg KOH/g aufweisen.

**[0016]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weisen die in Schritt iii) erhaltenen modifizierten Schichtsilikate, enthaltend die veresterte Ammoniumverbindung, einen Schichtabstand von mehr als 4 nm, bevorzugt von 5 bis 8 nm auf.

**[0017]** Gegenstand der Erfindung sind ferner Polyurethane, enthaltend exfolierte Schichtsilikate, erhältlich durch Umsetzung von

- a) Polyisocyanaten mit
- b) Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen und
- c) erfindungsgemäß modifizierte Schichtsilikate.

**[0018]** Ferner ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von exfolierten Schichtsilikaten enthaltenden Polyurethanen durch Umsetzung von

- a) Polyisocyanaten mit
- b) Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, wobei mindestens einer der Komponenten a) oder b) Schichtsilikate enthält, welche erhältlich sind durch
  - i) Bereitstellen von Schichtsilikaten,
  - ii) Modifizierung durch Einlagerung von Ammoniumverbindungen, die eine Säuregruppe aufweisen,
  - iii) Veresterung der Säuregruppe der eingelagerten Ammoniumverbindung mit Di- oder Polyolen.

**[0019]** Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane können die aus dem Stand der Technik bekannten Polyisocyanate (a) verwendet werden. Bevorzugt verwendet werden Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und insbesondere Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanaten (Roh-MDI). Die Isocyanate können auch modifiziert sein, beispielsweise durch Einbau von Uretidion-, Carbamat-, Isocyanurat-, Carbodiimid-, Allophanat- und insbesondere Urethangruppen.

**[0020]** Als Komponente b), d.h. Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen kommen insbesondere solche in Frage, die zwei oder mehrere reaktive Gruppen, ausgewählt aus OH-Gruppen, SH-Gruppen, NH-Gruppen, NN<sub>2</sub>-Gruppen und CH-aciden Gruppen, wie z.B. β-Diketogruppen, im Molekül tragen.

**[0021]** Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane werden Polyetherole und/oder Polyesterole bevorzugt eingesetzt. Die Hydroxylzahl der verwendeten Polyetherole und/oder Polyesterole beträgt vorzugsweise 20 bis 850 mg KOH/g, besonders bevorzugt 100 bis 600 mg KOH/g, die zahlenmittleren Molekulargewichte sind größer als 400, vorzugsweise 600 bis 3000 g/mol.

**[0022]** Die eingesetzten Polyesteralkohole werden zumeist durch Kondensation von multifunktionellen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, mit multifunktionellen Carbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und

vorzugsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und die isomeren Naphthalindicarbonsäuren, hergestellt.

**[0023]** Sofern Polyetherpolyole eingesetzt werden, so können diese nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation von Alkylenoxiden in Gegenwart von Alkalihydroxiden oder von Doppelmetallcyanidkatalysatoren, hergestellt werden.

**[0024]** Als Alkylenoxide werden vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid eingesetzt. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Polyoxpropylenpolyetherpolyole verwendet.

**[0025]** Als Startermoleküle kommen die im Stand der Technik üblicherweise verwendeten Verbindungen in Betracht, beispielsweise: Wasser, Alkanolamine, Dialkanolamine, zwei- und/oder mehrwertige Alkohole, wie Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose.

**[0026]** Der Komponente b) können gegebenenfalls zusätzlich Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln zugegeben werden. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel kommen beispielsweise zwei- oder dreifunktionelle Amine und Alkohole, insbesondere Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten kleiner als 400, vorzugsweise von 60 bis 300, zum Einsatz.

**[0027]** Die erfindungsgemäßen modifizierten Schichtsilikate, enthaltend die veresterte Ammoniumverbindung (Komponente c) können bei der Polyurethanherstellung der Isocyanatkomponenten und/oder der Polyolkomponente zugeben werden. Bevorzugt werden sie der Polyolkomponente zugesetzt.

**[0028]** Die Polyolkomponente kann gegebenenfalls noch weitere aus dem Stand der Technik bekannten Zusatzstoffe wie Katalysatoren, Treibmittel, Flammschutzmittel, Stabilisatoren und dergleichen enthalten.

**[0029]** Im allgemeinen werden die erfindungsgemäßen modifizierten Schichtsilikate in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 2 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 3 bis 12 Gew.-%, insbesondere von 4 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyolkomponente eingesetzt.

**[0030]** Durch Umsetzung der erfindungsgemäßen modifizierten Schichtsilikate mit der Polyisocyanatkomponente werden diese exfoliert und als exfolierte Schichtsilikate in die Polyurethanmatrix eingebaut. Unter "exfoliert" wird im allgemeinen verstanden, dass der Schichtabstand der Silikatschichten derart groß ist oder dass die Schichten derart unregelmäßig angeordnet sind, so dass mit den üblichen Meßmethoden kein Schichtabstand mehr bestimmt werden kann.

**[0031]** In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Polyurethanen um Polyurethanschaumstoffe, beispielsweise um Polyurethanweichschaumstoffe, Polyurethanintegralschaumstoffe oder Polyurethanhartschaumstoffe. Die genannten Polyurethanschaumstoffe finden bevorzugt als Formschaum, Spritzschaum und Dämmelemente verwendet. In dieser Verwendungsform sind für unterschiedliche Anwendungen wie Schuhsohlen, Automobil, etc. geeignet.

**[0032]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weisen die Polyurethanschaumstoffe eine Rohdichte von weniger als 60 g/l, besonders bevorzugt von weniger als 50 g/l auf. Des weiteren weisen die Polyurethanschaumstoffe im allgemeinen eine Druckfestigkeit nach DIN 53 421 von 0,3 N/mm<sup>2</sup> oder mehr, besonders bevorzugt von 0,35 bis 0,5 N/mm<sup>2</sup> auf.

**[0033]** Insbesondere finden die erfindungsgemäßen Polyurethane Verwendung zur Herstellung von Polyurethanhartschaumstoffen und deren Einsatz in der Wärmedämmung.

**[0034]** Die erfindungsgemäßen Schichtsilikate werden im allgemeinen als Zuschlagstoffe verwendet. Bevorzugt finden sie Verwendung als Verdickungsmittel für Baustoffgemische und Verdicker für Farben.

#### Ausführungsbeispiel

**[0035]** Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung.

## A) Herstellung von erfindungsgemäß modifizierten Schichtsilikaten:

## Beispiel 1

**[0036]** In einer Laborrührapparatur mit Temperaturanzeige, Stickstoffeinperlung, Füllkörperkolonne und Kondensator wurden 996 g Diethylenglykol vorgelegt und unter Rühren bei einer Temperatur von 100°C portionsweise mit insgesamt 250 g Nanofil® 784 (Bentonit, modifiziert mit carboxylgruppen-haltiger quarternärer Ammoniumverbindung, Fa. Süd-Chemie) versetzt. Unter ständigem Rühren und einer Temperaturerhöhung auf 220°C innerhalb von 2 Stunden wurde die Veresterung unter Normaldruck und mit 4 ppm n-Butyltitanat als Katalysator so lange fortgeführt, bis eine Säurezahl kleiner als 1 mg KOH/g erreicht war. Das so entstandene hochviskose, braun gefärbte Veresterungsprodukt wies folgende Kennwerte auf:

Hydroxylzahl = 715 mg KOH/g  
 Säurezahl = 0,93 mg KOH/g  
 Wassergehalt = 0,03 %

## Beispiel 2

**[0037]** 200 g Butandiol-1,4 wurden in einer Laborrührapparatur mit Temperaturanzeige, Stickstoffeinperlung, und Kondensator vorgelegt und unter Rühren bei Raumtemperatur portionsweise mit insgesamt 30 g Nanofil® 784 versetzt. Unter ständigem Rühren und einer Temperaturerhöhung auf 180°C wurde die Veresterung unter Normaldruck fortgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden wurde das Produkt mit 2 ppm n-Butyltitanat katalysiert und Vakuum von 480 mbar angelegt. Das entstandene pastöse, braun gefärbte Veresterungsprodukt wies folgende Kennwerte auf:

Hydroxylzahl = 978 mg KOH/g  
 Säurezahl = 4,4 mg KOH/g  
 Wassergehalt = 1,16 %

## Beispiel 3

**[0038]** In einem Glaskolben mit Destillationsaufsatz werden zu 409 g Triethylenglykol bei Raumtemperatur und unter Stickstoffatmosphäre 60 g Nanofil® 784 hinzugefügt und untergerührt. Die Reaktionstemperatur wird auf 170°C erhöht und die Reaktion solange fortgeführt bis eine Säurezahl kleiner als 1 mg KOH/g erreicht ist. Das Reaktionsprodukt besitzt die Qualität:

Hydroxylzahl = 632 mg KOH/g  
 Säurezahl = 0,69 mg KOH/g  
 Wassergehalt = 1,023 %

## Beispiel 4

**[0039]** In einer Laborrührapparatur mit Destillationsaufsatz, Stickstoffeinperlung und Temperaturmesseinrichtung werden 200 g Butandiol-1,4 und 20 g Nanofil® 784 innig vermischt. Die Temperatur wird auf 140°C erhöht und dem Reaktionsgemisch werden weitere 20 g Butandiol-1,4 hinzugefügt. Nach der Temperaturerhöhung auf 180°C wird das Produkt mit 2 ppm Titanatetrabutylat katalysiert. Bei einer Säurezahl kleiner 2 mg KOH/g wird die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt hat eine pastöse Form und eine braune Farbe.

Hydroxylzahl = 450 mg KOH/g  
 Säurezahl = 1,7 mg KOH/g  
 Wassergehalt = 1,01 %

## Beispiel 5

**[0040]** 200 g PEG 200 (Pluriol E 200) wurden in einer Laborrührapparatur mit Temperaturanzeige, Stickstoffeinperlung, und Kondensator vorgelegt und unter Rühren bei Raumtemperatur portionsweise mit insgesamt 40 g Nanofil® 784 versetzt. Unter ständigem Rühren und einer Temperaturerhöhung auf 180°C wurde die Veresterung unter Normaldruck fortgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden wurde das Produkt mit 2 ppm n-Butyltitanat katalysiert und Vakuum von 480 mbar angelegt. Das entstandene pastöse, braun gefärbte Veresterungsprodukt wies folgende Kennwerte auf:

Hydroxylzahl = 483 mg KOH/g  
 Säurezahl = 2,4 mg KOH/g  
 Wassergehalt = 1 %

**[0041]** Es zeigen sich im WAXS und SAXS Veränderungen hinsichtlich der Schichtaufweitung, bei den Beispielen 1 bis 5. Insbesondere bemerkenswert ist, dass die Schulter, die man beim Nanofil 784 bei obigen Messungen im Winkelbereich von  $2\Theta = 6,5^\circ$  beobachtet, bei den Folgeprodukten (Veresterungsprodukten) nicht mehr auftritt.

B) Einarbeiten von Schichtsilikaten mittels Scherenergie in Polyurethanschaumstoffe

Vergleichsbeispiel 6

**[0042]** Nanofil® 15 Schichtsilikat mit organischer Modifizierung von Distearyltrimethylammoniumchlorid der Fa. Süd Chemie wurde mit unterschiedlichen Technologien in Polyurethanrohstoffe eingearbeitet.

**[0043]** Die Mischungen waren:

Teils trüb und haben sich abgesetzt z.B. mit Wasser, mit niedrigfunktionellen, niedermolekularen Polyetherolen.

Teils homogen niedrigviskos z.B. mit niedrigfunktionellen, hochmolekularen Polyetherolen und mit höherfunktionell, niedermolekularen Polyetherolen.

Teils hochviskos bis gelartig z.B. mit hochfunktionellen Polyetherolen und mit höherfunktionell hochmolekularen Polyetherolen.

**[0044]** Die Mischungen betrachtet im Lichtmikroskop zeigen noch Partikelgrößen  $> 1 \mu\text{m}$ . Röntgenuntersuchungen mittels WAXS und SAXS zeigen deutlich Signale der Schichtreflexe, als gepackte Clays, keine Exfolierung.

C) Direkter additiver Zusatz von modifizierten Schichtsilikaten (enthaltend Ammoniumverbindungen mit Säuregruppe) bei der PUR-Schaumstoff Herstellung

**[0045]** Folgende Arbeitsanweisung gilt für die Vergleichsbeispiele 7 bis 10.

Grundrezeptur

A-Komponente

66,5 Teile	eines Polyetherpolyols mit einer OHZ von ~ 490 mg KOH/g hergestellt durch Polyaddition von Propylenoxid an einem Saccharose Glycerolgemisch
24,7 Teile	eines Polyetherpolyols mit einer OHZ von ~ 160 mg KOH/g hergestellt durch Polyaddition von Propylenoxid an Trimethylolpropan
3 Teile	Stabilisator Tegostab B 8467 der Fa. Th. Goldschmidt GmbH
3,5 Teile	Dimethylcyclohexylamin
2,4 Teile	Wasser als Cotreibmittel
11,5 Teile	Cyclopentan

B-Komponente

Polymer MDI (Lupranat® M20 S) mit einem NCO-Gehalt von 31,5 % und einer Viskosität von 200 m Pa s.

**[0046]** Gearbeitet wurde mit einer Kennzahl von 110.

**[0047]** Es wurde ein Polyurethanschaumstoff durch Handverschäumen aus 100 Gew. Teile A-Komponente und 122,7 Gew. Teile B-Komponente hergestellt. Das Reaktionsgemisch wird mit einem Scheibenrührer der Fa. Vollrath mit einer Drehzahl  $1500 \pm 150 \text{ min}^{-1}$  gerührt. Bei Rührbeginn wird die Stoppuhr gestartet.

**[0048]** Zur Herstellung von Schaumstoffen mit einer Verdichtung von 1,1 für die Wärmeleitfähigkeitsmessung wurde eine Form  $20 \text{ cm} \times 20 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$  verwendet. Die Wärmeleitfähigkeit wurde nach 24 Stunden gemessen.

## Vergleichsbeispiel 7

Ohne Zusatz von Schichtsilikaten:

**[0049]** Für den resultierenden Schaumstoff ergeben sich folgende Werte:

Startzeit	s	14
Abbindezeit	s	56
Rohdichte	g/l	29,2
Fließverhalten	cm	152,5
Wärmeleitfähigkeit	mW/m	19,9
Druckfestigkeit	N/mm <sup>2</sup>	0,19
Bolzentest	N	15,9 nach 2 Minuten
		34,2 nach 3 Minuten
		47,2 nach 4 Minuten
		57,0 nach 5 Minuten

## Vergleichsbeispiel 8

Zusatz zur A-Komponente von 3 Teilen Nanofil 784<sup>®</sup> (Bentonit, modifiziert mit carboxylgruppen-haltiger quaternärer Ammoniumverbindung, Fa. Süd-Chemie).

**[0050]** Für den resultierenden Schaumstoff ergeben sich folgende Werte:

Startzeit	s	13
Abbindezeit	s	54
Rohdichte	g/l	28,7
Fließverhalten	cm	153,6
Wärmeleitfähigkeit	mW/m	19,9
Druckfestigkeit	N/mm <sup>2</sup>	0,17
Bolzentest	N	16,8 nach 2 Minuten
		32,8 nach 3 Minuten
		44,3 nach 4 Minuten
		50,3 nach 5 Minuten

**[0051]** Die Röntgenuntersuchungen über SAXS und WAXS zeigen deutlich Signale für den Schichtreflex, es wurde keine Exfolierung erreicht.

## Vergleichsbeispiel 9

Zusatz zur A-Komponente von 3 Teilen Nanofil<sup>®</sup> 804 (Bentonit, modifiziert mit hydroxylgruppen-haltiger quaternärer Ammoniumverbindung, Fa. Süd-Chemie).

**[0052]** Für den resultierenden Schaumstoff ergeben sich folgende Werte:

Startzeit	s	14
Abbindezeit	s	56
Rohdichte	g/l	29,5
Fließverhalten	cm	151,7
Wärmeleitfähigkeit	mW/m	20,1
Druckfestigkeit	N/mm <sup>2</sup>	0,19
Bolzentest	N	13,0 nach 2 Minuten
		28,9 nach 3 Minuten
		43,3 nach 4 Minuten
		50,6 nach 5 Minuten

**[0053]** Die Röntgenuntersuchungen über SAXS und WAXS zeigen deutlich Signale für den Schichtreflex, es wurde keine Exfolierung erreicht.

#### Vergleichsbeispiel 10

Zusatz zur A-Komponente von 3 Teilen Cloisite® 30B (Schichtsilikat von Southern Clay, modifiziert mit hydroxylgruppen-haltiger quarternärer Ammoniumverbindung)

**[0054]** Für den resultierenden Schaumstoff ergeben sich folgende Werte:

Startzeit	s	13
Abbindezeit	s	55
Rohdichte	g/l	28,4
Fließverhalten	cm	153,5
Wärmeleitfähigkeit	mW/m	29,9
Druckfestigkeit	N/mm <sup>2</sup>	0,18
Bolzentest	N	18,8 nach 2 Minuten
		38,4 nach 3 Minuten
		43,5 nach 4 Minuten
		54,1 nach 5 Minuten

**[0055]** Die Röntgenuntersuchungen über SAXS und WAXS zeigen deutlich Signale für den Schichtreflex, es wurde keine Exfolierung erreicht. Keine Verbesserung der Druckfestigkeit. Die Aushärtung ermittelt im Bolzentest liegt zum Originalmuster im Fehlerbereich, keine Verbesserung.

D) Direkter additiver Zusatz von modifizierten Schichtsilikaten (enthaltend Ammoniumverbindungen mit veresterter Säuregruppe)

**[0056]** Folgende Arbeitsanweisung gilt für die Beispiele 11 und 12

#### A-Komponente

66,5 Teile	eines Polyetherpolyols mit einer OHZ von ~ 490 mg KOH/g hergestellt durch Polyaddition von Propylenoxid an einem Saccharose Glycerolgemisch
24,7 Teile	eines Polyetherpolyols mit einer OHZ von ~ 160 mg KOH/g hergestellt durch Polyaddition von Propylenoxid an Trimethylolpropan
3 Teile	Stabilisator Tegostab B 8467 der Fa. Th. Goldschmidt GmbH
3,9 Teile	Dimethylcyclohexylamin
1,2 Teile	Wasser als Cotreibmittel
8 Teile	Cyclopentan



## B-Komponente

Polymer MDI (Lupranat® M20 S) mit einem NCO-Gehalt von 31,5 % und einer Viskosität von 200 m Pa s.

**[0057]** Gearbeitet wurde mit einer Kennzahl von 110.

**[0058]** Es wurde ein Polyurethanschaumstoff durch Handverschäumen aus 100 Gew. Teile A Komponente und 108,5 Gew. Teile B-Komponente hergestellt. Das Reaktionsgemisch wird mit einem Scheibenrührer der Fa. Vollrath mit einer Drehzahl  $1500 \pm 150 \text{ min}^{-1}$  gerührt. Bei Rührbeginn wird die Stoppuhr gestartet.

**[0059]** Zur Herstellung von Schaumstoffen mit einer Verdichtung von 1,1 für die Wärmeleitfähigkeitsmessung wurde eine Form  $20 \text{ cm} \times 20 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$  verwendet

## Vergleichsbeispiel 11

Ohne Zusatz von verestertem Nanofil® 784

**[0060]** Für den resultierenden Schaumstoff ergeben sich folgende Werte:

Startzeit	s	14
Abbindezeit	s	55
Rohdichte	g/l	45,6
Fließverhalten	cm	104,2
Wärmeleitfähigkeit	mW/m	20,5
Druckfestigkeit	N/mm <sup>2</sup>	0,28
Bolzentest	N	35,1 nach 3 Minuten
		53,2 nach 4 Minuten
		67,3 nach 5 Minuten
		82,4 nach 6 Minuten

**[0061]** Die Röntgenuntersuchungen über SAXS und WAXS zeigen deutliche Signale für den Schichtreflex, es wurde keine Exfolierung erreicht.

## Beispiel 12:

Mit Zusatz von additiv 5,4 Teilen erfindungsgemäß verestertem Nanofil® 784, hergestellt gemäß Beispiel 1

Startzeit	s	14
Abbindezeit	s	52
Rohdichte	g/l	45,2
Fließverhalten	cm	104,2
Wärmeleitfähigkeit	mW/m	20,5
Druckfestigkeit	N/mm <sup>2</sup>	0,35
Bolzentest	N	47,5 nach 3 Minuten
		66,7 nach 4 Minuten
		82,7 nach 5 Minuten
		96,1 nach 6 Minuten

**[0062]** Die Röntgenuntersuchungen über SAXS und WAXS zeigen keine Signale für den Schichtreflex, es wurde eine Exfolierung erreicht.

**[0063]** Die physikalischen Eigenschaften wurden für diese Erfindung nach folgenden Vorschriften bestimmt:

Wärmeleitfähigkeit: DIN 52 612 (gemessen nach 24 Stunden nach dem Verschäumen)  
 Druckfestigkeit: DIN 53 421/DIN EN ISO 604 (senkrecht zur Schäumrichtung)

**[0064]** Bolzentest wird durchgeführt nach einer Arbeitsanweisung der Elastogran. Ein Bolzen von 1 cm Durchmesser drückt nach unterschiedlichen Zeiten auf die Schaumoberfläche des aushärtenden Schaumstoffes. Gemessen wird die Kraft in N die zum Eindrücken der Schaumoberfläche benötigt wird.

### Patentansprüche

1. Modifizierte Schichtsilikate, erhältlich durch
  - i) Bereitstellen von Schichtsilikaten,
  - ii) Modifizierung durch Einlagerung von Ammoniumverbindungen, die eine Säuregruppe aufweisen und
  - iii) Veresterung der Säuregruppe der eingelagerten Ammoniumverbindung mit Di- oder Polyolen.
2. Modifizierte Schichtsilikate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Säuregruppe aufweisenden Ammoniumverbindung um ein Ammoniumsalz einer Aminoalkylensäure handelt, wobei der Alkylrest 5 bis 50 Kohlenstoffatome aufweist.
3. Modifizierte Schichtsilikate 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Säuregruppe aufweisenden Ammoniumverbindung um ein Ammoniumsalz der Aminododekansäure handelt.
4. Modifizierte Schichtsilikate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt iii) erhaltenen Schichtsilikate, enthaltend die veresterte Ammoniumverbindung eine Säurezahl von weniger als 2 mg KOH/g aufweisen.
5. Modifizierte Schichtsilikate nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt iii) erhaltenen Schichtsilikate, enthaltend die veresterte Ammoniumverbindung einen Schichtabstand von mehr als 4 nm aufweisen.
6. Polyurethane, enthaltend exfolierte Schichtsilikate, erhältlich durch Umsetzung von
  - a) Polyisocyanaten mit
  - b) Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen und
  - c) modifizierten Schichtsilikaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Polyurethane nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Polyurethanschaumstoffe handelt, die eine Rohdichte von weniger als 60 g/l und eine Druckfestigkeit nach DIN 53421 von 0,3 N/mm<sup>2</sup> oder mehr aufweisen.
8. Verfahren zur Herstellung von exfolierten Schichtsilikaten enthaltenden Polyurethanen durch Umsetzung von
  - a) Polyisocyanaten mit
  - b) Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, wobei mindestens einer der Komponenten a) oder b) modifizierte Schichtsilikate enthält, welche erhältlich sind durch
    - i) Bereitstellen von Schichtsilikaten,
    - ii) Modifizierung durch Einlagerung von Ammoniumverbindungen, die eine Säuregruppe aufweisen,
    - iii) Veresterung der Säuregruppe der eingelagerten Ammoniumverbindung mit Di- oder Polyolen.
9. Verwendung von Polyurethanen gemäß den Ansprüchen 6 oder 7 zur Anwendung als Formschaum, Spritzschaum und Dämmelemente.
10. Verwendung von Polyurethanen gemäß den Ansprüchen 6 oder 7 zur Herstellung von Polyurethanhartschaumstoffen und deren Einsatz zur Wärmedämmung.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen