

(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
23. November 2023 (23.11.2023)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2023/222400 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08J 9/00 (2006.01) C08G 18/09 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01) C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/16 (2006.01) C08G 18/22 (2006.01)
C08G 18/83 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)
C08J 9/02 (2006.01) C08G 18/76 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2023/061799

(22) Internationales Anmeldedatum:
04. Mai 2023 (04.05.2023)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
22173671.3 17. Mai 2022 (17.05.2022) EP

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

(72) Erfinder: **GLOS, Martin**; Realschulstraße 9, 46325 Borken (DE). **GRIMMINGER, Jobst**; Mittelweg 8a, 25479 Ellerau (DE). **FERENZ, Michael**; Hohe Warte 40, 45147 Essen (DE). **METZ, Torsten**; Gerti-Jung-Weg 11, 45899 Gelsenkirchen (DE).

(74) **Anwalt: EVONIK PATENT ASSOCIATION**; c/o Evonik 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

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

Veröffentlicht:

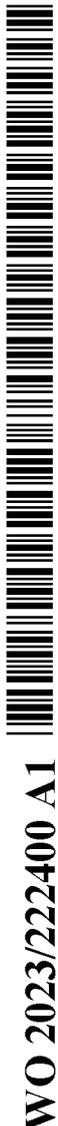
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** PRODUCTION OF POLYURETHANE FOAM

(54) **Bezeichnung:** HERSTELLUNG VON POLYURETHANSCHAUM

(57) **Abstract:** The invention relates to (a) a composition suitable for producing polyurethane foam, comprising at least one polyisocyanate component, a polyol component, optionally a catalyst that catalyzes the forming of a urethane or isocyanurate bond, and optionally a blowing agent, the composition additionally comprising hydrocarbons KWS, Si-free surfactant and optionally polyalkyl siloxane, (b) to a method for producing polyurethane foam by using hydrocarbons KWS, Si-free surfactant and optionally polyalkyl siloxanes, (c) to the polyurethane foam thereby obtained, and (d) to the use thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Beschrieben werden (a) eine Zusammensetzung, geeignet zur Herstellung von Polyurethanschaum, umfassend zumindest eine Polyisocyanat-Komponente, eine Polyol-Komponente, optional einen Katalysator, der die Ausbildung einer Urethan- oder Isocyanurat-Bindung katalysiert, optional Treibmittel, wobei die Zusammensetzung zusätzlich Kohlenwasserstoffe KWS, Si-freies Surfactant sowie optionales Polyalkyl-Siloxan umfasst, (b) ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaum unter Einsatz von Kohlenwasserstoffen KWS, Si-freiem Surfactant sowie optionale Polyalkyl-Siloxanen, (c) der so erhaltene Polyurethanschaumstoff und (d) dessen Verwendung.



Herstellung von Polyurethanschaum

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Polyurethanschäume. Insbesondere betrifft sie die Herstellung von Polyurethanschäumen unter Verwendung spezieller Kohlenwasserstoffe und Si-freiem Surfactant, sowie weiterhin die Verwendung der Schäume, die damit hergestellt wurden.

5 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 Gruppen gebildet werden, wie z.B. Uretidone, Carbodiimide, Isocyanurate, Allophanate, Biurete, Harnstoffe und/oder Uretimine. Daher werden unter PU im Sinne der vorliegenden Erfindung sowohl
10 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 Schaum verstanden, der als Reaktionsprodukt basierend auf Polyisocyanaten und Polyolen bzw. Verbindungen mit Isocyanat-reaktiven Gruppen erhalten wird. Es können hierbei neben dem Namen
15 gebenden Polyurethan auch weitere funktionelle Gruppen gebildet werden, wie z.B. Allophanate, Biurete, Harnstoffe, Carbodiimide, Uretidone, Isocyanurate oder Uretimine.

Polyurethanschaum wird üblicherweise auch als Polyurethanschaumstoff bezeichnet. Die Begriffe „Schaum“ und „Schaumstoff“ werden hier daher auch synonym verwendet.

20

Bei der Herstellung von Polyurethan- und Polyisocyanurat-Schaumstoffen werden gewöhnlich zellstabilisierende Additive eingesetzt, welche für eine feinzellige, gleichmäßige und störungsarme Schaumstruktur sorgen sollen und damit die Gebrauchseigenschaften, besonders das thermische Isolationsvermögen des Schaumstoffes im wesentlichen Maße positiv beeinflussen. Meist kommen
25 hierbei Polyethersiloxan-Schaumstabilisatoren (PES) zum Einsatz, insbesondere für Hartschaum-Anwendungen. Diese Si-haltigen Surfactants gelten hier als die bevorzugte Wahl. Sie stellen in der Regel daher den bevorzugten Typ der Schaumstabilisatoren dar. Aber auch die Verwendung Si-freier Surfactants wird in zahlreichen Schriften beschrieben.

30 EP 2511328 B1 beschreibt die Verwendung von Carbamaten als Surfactant zur Schaumstabilisierung.

in DE 1020011007479 A1 werden Mischungen von Säureamiden mit PES zur Verwendung als Schaumstabilisatoren im PU-Hartschaum beschrieben.

35

In EP 1985642 werden Amidoamine und Imidazole auf Basis von Carbonsäuren und Polyethylen- oder Polypropylen-Aminen, wie beispielsweise Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin als Additive zur Herstellung von PU-Schäumen verwendet.

US 3746663 beschreibt die Verwendung N-Vinylpyrrolidon-basierenden Strukturen zur Verwendung als Surfactant bei der PU-Schaumherstellung.

5 DE 3724716 C1 beschreibt die Verwendung von Novolak-basierenden Ethoxylaten als Stabilisatoren in der PU-Schaumherstellung.

In der EP 0734404 wird die Herstellung von PU-Schäumen unter Verwendung von Polyalkylenoxiden beschreiben, wobei die Polyalkylenoxide aufgebaut werden, indem man 10-90% Butylenoxid verwendet.

10 EP 1985642 beschreibt eine Zusammensetzung zur Herstellung von PU-Schaum unter Verwendung von Amidaminen und/oder Imidazolen auf Basis von C1-C36 Carbonsäuren.

15 In US 5236961 wird die Herstellung von Polyurethanschäumen unter Verwendung von Alkylphenol-Ethoxylaten als Schaumstabilisatoren beschrieben

DE 2244350 A1 beschreibt die Verwendung von Copolymeren, die aus N-Vinylpyrrolidon und Maleinsäureestern hergestellt werden, zur Herstellung von Polyurethanschaum.

20 Die Verwendung von Si-freien Surfactants in PU-Schäumen ist also hinlänglich bekannt. Nichtsdestotrotz ging der Fachmann bislang allerdings davon aus, dass Si-freie Surfactants im Vergleich zu Si-haltigen Surfactants, insbesondere im Vergleich zu den Polyether-modifizierten Siloxanen (PES), zu verminderten Schaumqualitäten führen. Besonders wenn die PU-Schäume eine gute Isolationsleistung, also einen niedrigen Lambda-Wert, erreichen sollen, sind oftmals die Si-

25 haltigen Surfactants, also insbesondere die Polyether-modifizierten Siloxanen (PES), gegenüber den Si-freien Surfactants im Vorteil.

Allerdings kann die Verwendung von Si-haltigen Surfactants, insbesondere von Polyether-modifizierten Siloxanen (PES), auch Nachteile haben. So können sie die Löslichkeit der Treibmittel

30 (z.B. Pentane) in den Polyolen verschlechtern. Dies tritt besonders stark auf, wenn die PES einen hohen Siloxan-Anteil haben und daher stark hydrophob sind. Des Weiteren basieren die Si-haltigen Surfactants nicht auf nachwachsenden Rohstoffen und sind somit aus Gründen der Nachhaltigkeit von Nachteil.

35 Es bestand daher der Wunsch, PU-Schäume mit hoher Schaumqualität oder guter Isolationsleistung bereitzustellen, ohne dass dazu der Einsatz Si-haltiger Surfactants erforderlich wäre.

Neben der Verwendung von Si-freien Surfactants in PU-Schäumen ist auch die Verwendung von Kohlenwasserstoffen in PU-Schäumen hinlänglich bekannt. So werden beispielsweise

40 Kohlenwasserstoffe in PU-Schäumen oftmals als Treibmittel verwendet. Hierbei werden bevorzugt

Verbindungen mit maximal 7, insbesondere 3 bis 7 Kohlenstoffen eingesetzt, da diese ihre Siedepunkte im passenden Temperaturbereich haben, so dass sie beim Verschäumungsprozess verdampfen und damit zur Volumenzunahme, also zur Schaumbildung, beitragen. Im fertigen Schaum sind diese Treibmittel dann noch als Zellgas im Schaum enthalten. Die Verwendung dieser Kohlenwasserstoffe ist in zahlreichen Schriften beschrieben.

US 20110218259 beschreibt die Verwendung von Cyclopentan in PU-Hartschaumsystemen mit verbesserter Fließfähigkeit, wie sie z.B. bei der Herstellung von Kühlmöbeln oder Paneelen benötigt werden.

EP 421269 beschreibt die Verwendung von Cyclopentan und Mischungen davon mit Cyclohexan und diversen Kohlenwasserstoffen mit max. 4 Kohlenstoffen, sowie Ether und Fluoralkane, die einen Siedepunkt von kleiner 35°C haben. Hier werden also Kohlenwasserstoffe verwendet, die alle bei der PU-Verschäumung verdampfen und somit als Treibmittel dienen.

In WO 2016202912 werden verschiedene Kohlenwasserstoffe sowie Ether, Ketone, Ester, Acetale und Fluoralkane als Treibmittel beschrieben. Vorzugweise liegen die Siedepunkte unter 50°C.

In CN 101880452 wird die Verwendung von Alkanen mit 14 bis 21 Kohlenstoffen beschrieben als Phasenübergangsmaterial, das als Füllstoff in Mengen von 10 bis 30 Teilen auf 100 Teile Polyol zum Einsatz kommt. Hierbei werden keine Effekte auf die Qualität eines damit hergestellten PU-Schaums hinsichtlich dessen Wärmeleitfähigkeit beschrieben.

JP 09165427 beschreibt die Verwendung von Alkanen mit 9 bis 12 Kohlenstoffen, die dazu dienen die Lagerstabilität der Polyol-Mischung zu verbessern, speziell für den Fall, wenn Pentan als Treibmittel verwendet wird. Es kommen 1 bis 10 Teile der Alkane bezogen auf 100 Teile Polyol zum Einsatz. Hierbei werden keine Effekte auf die Qualität eines damit hergestellten PU-Schaums hinsichtlich dessen Wärmeleitfähigkeit beschrieben.

US 20070066697 beschreibt PU-Weichschäume, die durch Verwendung von Kohlenwasserstoffen mit 10 bis 70 Kohlenstoffen eine bessere Stauchhärte erhalten. Die Dosierung von 0,01 bis 100 pphp, 1 bis 25 pphp, 2 bis 8 pphp (pphp = parts per hundred polyol = parts per hundred parts of polyol).

JP 04018431 beschreibt die Verwendung von nicht-reaktiven Komponenten wie z.B. Paraffine oder andere Kohlenwasserstoffe, die in Mengen von 0,1 bis 10 pphp zugegeben werden, in PU-Hartschaum, wodurch die Alterung des Schaums hinsichtlich des Lambda-Wertes verbessert werden soll. Hierbei zeigen die Beispiele, dass die initialen Lambda-Werte bei Zugabe von Paraffin schlechter werden.

In EP 3677610 wird die Verwendung von speziellen Kohlenwasserstoffen in Kombination mit Polyether-modifizierten Siloxanen als Surfactants beschrieben, um PU-Hartschäume mit verbesserten Eigenschaften zu erhalten. Diese Kombination wird als obligat offenbart. Es wird keine Möglichkeit beschrieben, verbesserte Eigenschaften von PU-Hartschäumen auch ohne Polyether-modifizierte Siloxane zu erzielen.

Keines der vorgenannten Dokumente offenbart den kombinierten Einsatz von bestimmten Kohlenwasserstoffen (KWS), welche bei Normaldruck Siedepunkte $> 100^{\circ}\text{C}$ aufweisen, und Si-freien Surfactants (SifS).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es zumindest einen Nachteil des Standes der Technik zu überwinden. Es bestand insbesondere die Aufgabe, Polyurethan- bzw. Polyisocyanurat-Schaumstoffe bereitzustellen, die besonders vorteilhafte Eigenschaften, wie insbesondere eine niedrige Wärmeleitfähigkeit (gute Isolationsleistung) und/oder hohe Schaumqualität, insbesondere gute Oberflächenqualität, aufweisen bereit zu stellen, ohne dabei Si-haltige Surfactants einzusetzen zu müssen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die Verwendung von Si-freien Surfactants nicht zu verminderten Schaumqualitäten führt, wenn sie mit speziellen Kohlenwasserstoffen KWS, welche bei Normaldruck Siedepunkte $> 100^{\circ}\text{C}$ aufweisen, kombiniert werden. Insbesondere können durch die Verwendung von speziellen Kohlenwasserstoffen KWS PU-Schäume mit verbesserten Lambda-Werten hergestellt werden, ohne Si-haltige Surfactants wie z.B. Polyether-modifizierte Siloxane einsetzen zu müssen.

Die Aufgabe wird also durch den kombinierten Einsatz von bestimmten Kohlenwasserstoffen KWS, welche bei Normaldruck Siedepunkte $> 100^{\circ}\text{C}$ aufweisen, und Si-freien Surfactants (SifS) gelöst.

Durch die Kombination von bestimmten Kohlenwasserstoffen KWS, welche bei Normaldruck Siedepunkte $> 100^{\circ}\text{C}$ aufweisen, und Si-freien Surfactants können PU-Schäume mit verbesserten Gebrauchseigenschaften (wie insbesondere Lambda-Werten) hergestellt werden. Es werden insbesondere eine niedrige Wärmeleitfähigkeit und/oder gute Oberflächenqualität ermöglicht. Es wird weiterhin eine gute Feinzelligkeit erzielt. Schaumdefekte können verringert werden.

Mit der vorliegenden Erfindung können somit PU-Schaum-basierte Produkte wie z.B. Isolationspaneele oder Kühlmöbel mit höherer Qualität hergestellt bzw. die Prozesse zur Herstellung effizienter gestaltet werden. Bereits eine sehr geringe Zugabe an erfindungsgemäßen Kohlenwasserstoffen KWS ermöglicht im Zusammenspiel mit Si-freien Surfactants (SifS) entsprechende Verbesserungen.

Ein erster Gegenstand der Erfindung ist daher eine Zusammensetzung zur Herstellung von Polyurethanschaum, umfassend zumindest eine Polyisocyanat-Komponente, eine Polyol-Komponente, optional einen Katalysator, der die Ausbildung einer Urethan- oder Isocyanurat-Bindung katalysiert, optional Treibmittel, wobei die Zusammensetzung zusätzlich
5 Kohlenwasserstoffe KWS, welche bei Normaldruck (1,01325 bar) Siedepunkte $>100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $>150^{\circ}\text{C}$ aufweisen, und Si-freies Surfactant umfasst.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaum, durch Umsetzung einer oder mehrerer Polyol-Komponenten mit einer oder mehreren Polyisocyanat-
10 Komponenten, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen KWS, Si-freiem Surfactant und ggf. Polyalkyl-Siloxanen erfolgt, insbesondere unter Einsatz der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Kombination aus
15 Kohlenwasserstoffen KWS, Si-freiem Surfactant sowie optionalen Polyalkyl-Siloxanen zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen, vorzugsweise als Schaumstabilisator, bevorzugt zur Verbesserung der Isoliereigenschaften des Polyurethanschaumstoffs, insbesondere unter Einsatz der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

20 Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Polyurethanschaumstoff, erhältlich durch das erfindungsgemäße Verfahren.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weist der erfindungsgemäß erhältliche Polyurethanschaumstoff Lambda Werte (in $\text{mW/m}\cdot\text{K}$) kleiner 24 vorzugsweise kleiner 23,
25 insbesondere kleiner 22 auf.

Die Wärmeleitfähigkeit, das ist der Lambda Wert, (λ -Wert in $\text{mW/m}\cdot\text{K}$) kann im Rahmen dieser Erfindung vorzugsweise entsprechend den Vorgaben der Norm EN 12667:2001-05 bestimmt werden, insbesondere wie im experimentellen Teil angegeben.
30

Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist Verwendung des erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffs als Dämmplatten und/oder Isolationsmittel, vorzugsweise für Kühlapparaturen.

35 Vorteilhafte Ausgestaltungen der Gegenstände der Erfindung sind den Ansprüchen, den Beispielen und der Beschreibung zu entnehmen. Darüber hinaus wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Offenbarung zu den Gegenständen der vorliegenden Erfindung alle Kombinationen von einzelnen Merkmalen der vorliegenden bzw. nachfolgenden Beschreibung der Erfindung und der Patentansprüche einschließt. Insbesondere gelten Ausführungsformen eines erfindungsgemäßen

Gegenstands *mutatis mutandis* auch für die Ausführungsformen der anderen erfindungsgemäßen Gegenstände.

Die erfindungsgemäßen Kohlenwasserstoffe KWS haben bei Normaldruck (1,01325 bar) Siedepunkte von über 100°C, bevorzugt über 150°C. Es ist dabei bevorzugt, dass Siedepunkte bei Normaldruck unter 400 °C, vorzugsweise unter 350 °C liegen. Die Kohlenwasserstoffe KWS weisen also vorzugsweise bei Normaldruck Siedepunkte von >100°C bis <400 °C, insbesondere von >100°C bis <350 °C auf. Die Kohlenwasserstoffe KWS bestehen aus Kohlenstoffatomen, Wasserstoffatomen und optional maximal 3 Heteroatomen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelatomen. Vorzugweise weisen die Kohlenwasserstoffe KWS, sofern sie Heteroatome enthalten, nur Sauerstoffatome als Heteroatome auf. Es ist bevorzugt, dass die Kohlenwasserstoffe KWS ein oder kein Heteroatom aufweisen, wobei das Heteroatom, für den Fall, dass sie eines aufweisen, ein Sauerstoffatom ist. Noch bevorzugter ist allerdings, dass die Kohlenwasserstoffe KWS keine Heteroatome aufweisen. Es ist also besonders bevorzugt, dass die Kohlenwasserstoffe KWS ausschließlich aus Kohlenstoffatomen und Wasserstoffatomen bestehen. Es können sowohl gesättigte als auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe KWS zum Einsatz kommen. Es können aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe KWS eingesetzt werden. Die Kohlenwasserstoffe KWS können verzweigt oder unverzweigt sein. Es kann sich um cyclische oder acyclische Kohlenwasserstoffe KWS handeln.

20

Bevorzugte Kohlenwasserstoffe KWS sind Olefine, Paraffine, Isoparaffine oder Alkylbenzole, entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung. Solche Materialien sind beispielsweise erhältlich von der Fa. Sasol unter den Handelsnamen: HF-1000, LINPAR, SASOLAB, PARAFOL erhältlich.

25

Bei den erfindungsgemäßen Kohlenwasserstoffen KWS handelt es sich bevorzugt um Kohlenwasserstoffe (verzweigt oder unverzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch, aliphatisch oder aromatisch) mit 10 bis 24 Kohlenstoff-Atomen. Diese können beispielsweise durch Oligomerisierung von Olefinen wie in US 4647707, DE102008007081A1 und DE102013212481A1 beschrieben hergestellt werden.

30

Ebenso können auch entsprechende Stoffströme, die bei der Herstellung von Oxoalkoholen anfallen, verwendet werden, wie sie in US 4647707, EP1515934B1 und EP2947064A1 beschrieben sind. Hierbei treten als Zwischen- oder Nebenprodukte auf, die Oxoöle genannt werden. Bevorzugt sind hier Parafin- und Olefinhaltige Destillationsfraktionen wie zum Beispiel die sogenannten Light Oxo Fraction, wie sie in US 4647707 beschrieben sind.

35

Ganz besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Kohlenwasserstoffe KWS ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Decen, Dodecen, Dodekan, Isododekan, Tetradecan, Tributen, Tributan, Tetrabuten, Tetrabutan, Alkylbenzolen mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen und Oxoölen.

40

Ebenso können Kohlenwasserstoffe verwendet werden, die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt wurden wie zum Beispiel Isododekan von Global Bioenergies, welches nach dem in WO 2021/228824 beschriebenen Verfahren hergestellt wurde.

5

Besonders geeignete Kohlenwasserstoffe KWS werden in EP 3677610 B1 beschrieben, insbesondere im Abschnitt [0112].

Erfindungsgemäß werden die Kohlenwasserstoffe in Kombination mit Si-freien Surfactants (SifS) eingesetzt. Die Bezeichnung „Si-frei“ bedeutet dabei, dass die Surfactants keine Siliziumatome enthalten. Vorzugsweise handelt es sich bei den Si-freien Surfactants um Verbindungen, die aus Kohlenstoffatomen, Wasserstoffatomen und Heteroatomen ausgewählt aus Sauerstoffatomen und Stickstoffatomen bestehen. Surfactants (surface active agents) werden auch als oberflächenaktive Wirkstoffe oder Tenside bezeichnet. Unter der Bezeichnung „Surfactants“ werden im Rahmen der vorliegenden Erfindungen solche Stoffe verstanden, die bei ihrer Zugabe die Oberflächenspannung von Wasser senken. Es ist dabei bevorzugt, dass das Si-freie Surfactant bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% in Wasser (also 0,5 Gewichtsteile Si-freier Surfactants auf 99,5 Gewichtsteile Wasser) die statische Oberflächenspannung dieser Surfactant-Wasser-Mischung bei einer Temperatur von 20 °C und vorzugsweise bei Normaldruck (1,01325 bar) auf kleiner 70 mN/m, bevorzugt auf kleiner 60 mN/m, noch bevorzugter auf kleiner 60 mN/m, noch bevorzugter auf kleiner 50 mN/m, besonders bevorzugt auf kleiner 40 mN/m herabsetzt. Es ist also bevorzugt, dass eine Mischung aus 5 Teilen des Si-freien Surfactants in 995 Teilen Wasser bei einer Temperatur von 20 °C und vorzugsweise bei Normaldruck (1,01325 bar) eine statische Oberflächenspannung von weniger als 70 mN/m, bevorzugt weniger als 60 mN/m, noch bevorzugter weniger als 60 mN/m, noch bevorzugter weniger als 50 mN/m, besonders bevorzugt weniger als 40 mN/m aufweist. Die statische Oberflächenspannung wird dabei bevorzugt nach DIN EN 14370:2004-11 (Grenzflächenaktive Stoffe – Bestimmung der Oberflächenspannung; Deutsche Fassung EN 14370:2004) bestimmt.

Vorzugsweise wird die Bestimmung nach DIN EN 14370:2004-11 dabei wie folgt durchgeführt:

Die Surfactants werden in bidestilliertem Wasser vermessen. Die Surfactant-Wasser-Mischungen werden dabei auf 100 ml berechnet und auf der Analysenwaage eingewogen. Wenn sich Schaum auf der Probe bildet, wird dieser mit der Pipette abgesaugt. Für die Messungen wird ein K100MK2 Tensiometer der Firma Krüss verwendet sowie eine Krüss-Standard-Platte (Pt, 19,900 x 0,200 x 10,000 mm) für die Plattenmethode bzw. ein Krüss-Standard-Ring (du Noüy) (Pt, r=9,545 mm, Dicke 0,370 mm) für die Ringmethode, wobei die Ringmethode bevorzugt ist. Für die Kalibrierung wird bidestilliertes Wasser Typ I (Widerstandswert 18,2 MΩcm, TOC-Gehalt < 5 ppb, TOC = total organic carbon) aus Millipore Simplicity UV der Fa. Millipore und 1-Octanol ≥ 99% der Fa. Sigma-Aldrich verwendet.

Die Si-freien Surfactants können ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus nichtionischen Tensiden, anionischen Tensiden, kationischen Tensiden und amphoteren Tensiden (zwitterionischen Tensiden).

- 5 Generell können alle Si-freien Surfactants zum Einsatz kommen. Vorzugsweise werden solche Si-freien Surfactants eingesetzt, die für die Anwendung bei der Herstellung von PU-Schäumen, insbesondere PU-Hartschäumen, bekanntermaßen geeignet sind.

10 Hier kann es auch bevorzugt sein, dass Substanzen verwendet werden, die aus nachwachsenden Rohstoffen basieren. So wird beispielsweise in EP2295485 A1 die Verwendung von Lecithin als Surfactant zur Herstellung von PU-Hartschaum beschrieben, welches auch hier als Si-freies Surfactants (SifS) eingesetzt werden kann.

15 Vorzugsweise werden die Si-freie Surfactants ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen Tenside. Es können beispielsweise die folgenden nichtionischen Tenside Verwendung finden:

Eine bevorzugte Klasse der Si-freie Surfactants basiert auf Carbonsäuren, die den hydrophoben Teil des Surfactants darstellen. In diesem Fall handelt es sich bei den Si-freien Surfactants also um Carbonsäurederivate. Dabei können die Carbonsäuren über unterschiedliche Weise derivatisiert, also chemisch angebunden sein, wie z.B. als Ester, Amid, Imid, Imidazolin, Oxazolin, etc. Je nachdem mit welcher Spezies die Carbonsäuren bzw. Carbonsäurederivate zur Herstellung des Si-freien Surfactants zur Reaktion gebracht wurde.

25 Es ist also bevorzugt, dass das Si-freie Surfactant ein Carbonsäurederivat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Estern, Amiden, Imiden, Imidazolinen und Oxazolinen ist.

Als Carbonsäuren können z.B. Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Tetracarbonsäuren auf Basis von aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Derivate eingesetzt werden.

30 Es ist bevorzugt, dass die Carbonsäuren dabei 6 bis 40 Kohlenstoffatome, insbesondere 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen.

35 Die Carbonsäuren können beispielsweise gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch, linear oder verzweigt, aromatisch oder aliphatisch sein. Die Carbonsäuren können beispielsweise auch eine oder mehrere Doppelbindungen und/oder OH-Funktionen tragen.

40 Es ist also bevorzugt, dass die Si-freien Surfactants Carbonsäurederivate von Carbonsäuren mit 6 bis 40, insbesondere 8 bis 22 Kohlenstoffatomen sind, wobei die Carbonsäurederivate ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Estern, Amiden, Imiden, Imidazolinen und Oxazolinen. Diese

Carbonsäurederivate umfassen dabei als Strukturelement das Kohlenstoffgerüst der zugrundeliegenden Carbonsäure. An die Stelle der Sauerstoffatome der Carboxylgruppe der zugrundeliegenden Carbonsäure treten in den Carbonsäurederivaten Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoffatomen und Stickstoffatomen.

5

Es ist bevorzugt, dass die Carbonsäuren ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend Capronsäure (Hexansäure), Caprylsäure (Octansäure), Caprinsäure (Decansäure), Laurinsäure (Dodecansäure), Myristinsäure (Tetradecansäure), Palmitinsäure (Hexadecansäure), Stearinsäure (Octadecansäure), Arachinsäure (Eicosansäure), Behensäure (Docosansäure), Lignocerinsäure (Tetracosansäure), Palmitölsäure ((Z)-9-Hexadecensäure), Ölsäure ((Z)-9-Hexadecensäure), Elaidinsäure ((E)-9-Octadecensäure), cis-Vaccensäure ((Z)-11-Octadecensäure), Linolsäure ((9Z,12Z)-9,12-Octadecadiensäure), alpha-Linolensäure ((9Z,12Z,15Z)-9,12,15-Octadecatriensäure), gamma-Linolensäure ((6Z,9Z,12Z)-6,9,12-Octadecatriensäure), Di-homo-gamma-Linolensäure ((8Z,11Z,14Z)-8,11,14-Eicosatriensäure), Arachidonsäure ((5Z,8Z,11Z,14Z)-5,8,11,14-Eicosatetraensäure), Erucasäure ((Z)-13-Docosensäure), Nervensäure ((Z)-15-Tetracosensäure), Rizinolensäure, Hydroxystearinsäure und Undecenylsäure, sowie deren Mischungen, wie z.B. Rapsölsäure, Soyafettsäure, Sonnenblumenfettsäure, Erdnussfettsäure und Tallölfettsäure. Weiterhin können Dimer- und Oligomerfettsäuren, wie sie bei der Oligomerisierung ungesättigter Fettsäuren entstehen, verwendet werden.

20

Quellen für geeignete Fettsäuren oder Fettsäureester besonders Glyceride können pflanzliche oder tierische Fette, Öle oder Wachse sein. Beispielsweise können verwendet werden: Schweineschmalz, Rindertalg, Gänsefett, Entenfett, Hühnerfett, Pferdefett, Walöl, Fischöl, Palmöl, Olivenöl, Avokadoöl, Samenkernöle, Kokosöl, Palmkernöl, Kakaobutter, Baumwollsamöl, Kürbiskernöl, Maiskeimöl, Sonnenblumenöl, Weizenkeimöl, Traubenkernöl, Sesamöl, Leinsamenöl, Sojabohnenöl, Erdnussöl, Lupinöl, Rapsöl, Senföl, Rizinusöl, Jatrophaöl, Walnussöl, Jojobaöl, Lecithin z.B. auf Basis von Soja, Raps, oder Sonnenblumen, Knochenöl, Klauenöl, Lanolin, Emuöl, Hirschtalg, Murmeltieröl, Nerzöl, Borretschöl, Distelöl, Hanföl, Kürbisöl, Nachtkerzenöl, Tallöl, sowie Carnaubawachs, Bienenwachs, Candelillawachs, Ouricuriwachs, Zuckerrohrwachs, Retamowachs, Carandaywachs, Raffiawachs, Espartowachs, Alfalfawachs, Bambuswachs, Hempwachs, Douglastannenwachs, Korkwachs, Sisalwachs, Flachswachs, Baumwollwachs, Dammarwachs, Teewachs, Kaffewachs, Reiswachs, Oleanderwachs, Bienenwachs und/oder Wollwachs.

Eine bevorzugte Auswahl an Si-freien Surfactants basiert auf den oben genannten Carbonsäuren, die über verschiedenen chemische Reaktionen zu Estern, Amiden, Imiden, Imidazolen, Oxazolen oder anderen Strukturen umgesetzt werden.

Im Folgenden sind bevorzugte auf Carbonsäuren basierende Si-freie Surfactants aufgeführt:

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Si-freien Surfactants Carbonsäureester von Polyethern, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus PEG 400 Dicocoat, PEG 500 Monomethylether-Cocoat, PEG 500 Monomethylether-Laurat, PEG-8 Rizinoleat, PEG-7-Glyceryl Cocoat, PEG-30-Glyceryl Cocoat, PEG-30-Glyceryl Stearat, PEG-80-Glyceryl Cocoat, Dipropylenglykol-Dibenzoat, PEG-55 Propylenglykololeat, PEG-18 Glyceryloleat, PEG-150 Distearat, Glykol-Distearat, PEG-40 Stearat und Sucrose-Stearat.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Si-freien Surfactants Carbonsäureester von Glycerin oder Polyglycerin, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glyceryl-Stearat, Glyceryl-Oleat, Polyglyceryl-4-diisostearat, Polyglyceryl-4-Isostearat, Polyglyceryl-3-oleat, Polycerinölsäureester; Polycerinfettsäurepartialester, Diisostearoyl Polyglyceryl-3 Dimer Dilinoleate, Polyglyceryl-4-Laurat und Polyglyceryl-3-caprylat.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Si-freien Surfactants alkoxylierte oder nicht alkoxylierte Carbonsäureester von Sorbitan, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sorbitanlaurat, Polysorbat-20, Polysorbat-80, Sorbitanoleat, Sorbitanstearat und Sorbitantriöleat.

Sorbitanester sind als Emulgatoren seit langem bekannt. Sorbitol ist eine reduzierte Polyolfom der Glucose und ist auch unter den Namen Sorbitol oder Glucitol bekannt. Sorbitol kann unter Abspaltung von Wasser eigenkondensieren, hierbei entsteht das sogenannte Sorbitan. Unter Sorbitan versteht man im Allgemeinen ein Produktgemisch der Eigenkondensationsprodukte des Sorbitols; diese sind im Wesentlichen fünf- und sechsgliedrige, mono- und bicyclische, hydroxyfunktionellen Ether polyolischen Charakters. Sorbitancarbonsäureester sind die Carbonsäureester des Sorbitans und somit die Acylierungsprodukte des oben beschriebenen Produktgemisches, wobei das Produktgemisch in der Regel mit 1 bis 3 mol Carbonsäuren pro 1 mol der Produkte acyliert ist; es sind aber auch unterstöchiometrische Acylierungen denkbar, bei denen das Produktgemisch mit weniger als 1 mol Carbonsäure acyliert wird.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Si-freien Surfactants Carbonsäureamide. Amide können auf Basis verschiedenster Amine und den oben genannten Carbonsäuren hergestellt werden.

Geeignet sind beispielsweise Amine mit mindestens einer primären oder sekundären Amin-Funktion zur Amidierung, die ggf. eine oder mehrere Hydroxygruppen aufweisen können. Geeignete Amine sind daher zum Beispiel: Ethylendiamin, Diethylentriamin (DETA), Triethylentetramin (TETA), Tetraethylenpentamin (TEPA), Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Tetrapropylenpentamin, Pentapropylenhexamin, Hexapropylenheptamin, sowie höhere Homologen auf Basis von Ethylendiamin oder Propylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 3,3'-Di-

methyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 4,4-Methyldiphenylendiamin, Isophorondiamin, Trimethylhexymethylendiamin, Neopentandiamin, Octamethylenediamin, Polyetheramine wie Polyetheramin D 2000 (BASF), Polyetheramin D 230 (BASF), Polyetheramin T 403 (BASF), Polyetheramin T 5000 (BASF) oder auch entsprechende Jeffamin-Typen von Huntsman, Piperazin, Aminoethylpiperazin, Bis(aminoethyl)piperazin, 1,3-Diaminopropan, 3-(Cyclohexylamino)propylamin, 3-(Methylamino)propylamin, N,N-Bis-(3-aminopropyl)methylamin, (3-(2-Aminoethylamino)propylamin), Dipropylentriamin, (N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-ethylendiamin.

Geeignete, mindestens eine OH-Funktion aufweisende Hydroxylamine sind zum Beispiel: Ethanolamin, Propanolamin, Alkylethanolamine, Arylethanolamin, Alkylpropanolamin, wie zum Beispiel: Diethanolamin, Monoethanolamin, Diisopropanolamin, Isopropanolamin, Methylisopropanolami, Diglykolamin (2-(2-Aminoethoxy)ethanol), Dimethylethanolamin, N-(2-Hydroxyethyl)anilin, 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, 3-Amino-1-propanol, 5-Amino-1-pentanol, Butylethanolamin, Ethylethanolamin, N-Methylethanolamin, Aminopropylmonomethylethanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol, Trishydroxymethylaminomethan (THMAM oder TRIS), N-(2-Aminoethyl)ethanolamin (AEEA). Es können auch entsprechende Alkoxyate, insbesondere Ethoxyate und/oder Propoxyate von Aminen verwendet werden, wie z.B. Alkylamine mit einer Hydroxyethyl- oder Hydroxypropyl-Einheit oder beispielsweise N-Hydroxyethyl-Cyclohexyl-diamin, N-Hydroxyethyl-Isophorondiamin, N-Hydroxyethyl-Piperazin, Bis-(hydroxyethyl)toluendiamin.

Besonders bevorzugt sind Amide wie sie in EP 2511315 A1 und EP 1985642 A1 beschrieben sind basierend auf Monoethanolamin (MEA) oder Diethanolamin (DEA), wie z.B: Cocoamid DEA, Cocoamid MEA, Cocoamid MIPA, Sojaamid DEA, Undecenylamid DEA, Oleamid DEA, Oleamid MEA, Lauramid DEA, Lauramid MEA, PEG-5-Cocoamid, PEG-3-Oleoamid, PEG-6-Lauramid, ethoxyliertes Isopropanolamid, Umsetzungsprodukte aus Tallölsäure und Diethylentriamin (DETA) zum Amid bzw. Imidazol.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Si-freien Surfactants Imidazole. Sie können beispielsweise durch Umsetzung der Carbonsäuren mit (2-Aminoethylamino)ethanol (AEEA) hergestellt werden. Diese sind bekannt als Intermediate bei der Herstellung von Betainen oder Quats. Geeignete Imidazole sind zum Beispiel die folgenden Verbindungen: 1-Hydroxyethyl-2-heptadecenyl-imidazolin, 1-Hydroxyethyl-2-nor-cocosalkyl-imidazolin, 1-Hydroxyethyl-2-nor-lauryl-imidazolin, 1-Hydroxyethyl-2-heptyl-imidazolin.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Si-freien Surfactants Oxazoline. Sie können beispielsweise durch Umsetzung der Carbonsäuren mit Aminoalkoholen hergestellt werden. Geeignete Oxazoline sind zum Beispiel die folgenden Verbindungen: 2-(Heptadecenyl)-2-oxazoline-4,4-dimethanol oder 4-Ethyl-2-(8-heptadecenyl)-2-oxazoline-4-methanol.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Si-freien Surfactants Amidamine. Sie zählen im Sinne der Erfindung zu den o.g. Amidinen. Sie können beispielsweise durch Umsetzung der Carbonsäuren mit Dimethylaminopropylamin (DMAPA) oder mit 2-(2-Aminoethylamino)ethanol (AEEA) hergestellt werden. Amidamine auf Basis von DMAPA sind gebräuchliche
5 Zwischenverbindungen bei der Herstellung von Betainen oder Quats (quartären Ammoniumverbindungen), die als Si-freie Surfactants geeignet sind. Geeignete Amidamine sind beispielsweise: Rizinusölamidamin, Cocosfettsäureamidamin, Stearylsäureamidamin, Behensäureamidamin, Laurinsäureamidamin, insbesondere solche Amidamine, die auf 3-Dimethylaminopropylamin oder auf 2-(2-Aminoethylamino)ethanol beruhen.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Si-freien Surfactants Alkohol-Alkoxylate. Verfahren zur Herstellung von Alkohol-Alkoxylaten sind dem Fachmann bekannt. Die Alkohol-Alkoxylate werden vorzugsweise durch Umsetzung von Alkoholen mit Alkylenoxiden erhalten. Bevorzugt ist das Si-freie Surfactant also ein Alkohol-Alkoxylat, herstellbar durch Umsetzung von
15 Alkoholen mit Alkylenoxiden. Die Alkylenoxide lagern sich dabei an den Alkohol unter Ringöffnung an. Die Alkohole können linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, aliphatisch oder aromatisch, cyclisch oder acylisch sein. Die Alkohole können zudem eine oder mehrere Hydroxygruppen aufweisen. Die Alkylenoxide wiederum werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid (EO), Propylenoxid (PO), Butylenoxid (BO) und Styroloxid (SO). Die Alkylenoxide können wahlweise einzeln in reiner Form, abwechselnd hintereinander in beliebiger
20 Dosierreihenfolge, aber auch gleichzeitig gemischt zugefügt werden. Dies bestimmt die Sequenz der Oxyalkylen-Einheiten bzw. Alkylenoxy-Einheiten als Wiederholungseinheiten in der entstehenden Polyetherkette. Durch das Verfahren können Polyetherketten aufgebaut werden, die sich dadurch auszeichnen, dass sie hinsichtlich Strukturaufbau und Molmasse gezielt und reproduzierbar hergestellt werden können. Die Abfolge der Wiederholungseinheiten kann in weiten Grenzen durch
25 die Reihenfolge der Zugabe der Alkylenoxide variabel gestaltet werden. Es ist dabei besonders bevorzugt, dass zur Herstellung der Alkohol-Alkoxylate Alkohole mit 4 bis 36 Kohlenstoffatomen Alkylenoxiden-Einheiten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid (EO), Propylenoxid (PO), Butylenoxid (BO) und Styroloxid (SO) umgesetzt werden, wobei auf eine Hydroxygruppe des Alkohols im Schnitt 3 bis 150 Alkylenoxideinheiten kommen. Geeignete Alkoxylate sind
30 beispielsweise: PPG-14 Butylether, PPG-3 Myristylether, PPG-15 Stearylether, PEG-40 hydriertes Rizinusöl, Isoceteth-20, Laureth-4, Steareth-2, PEG-6 Capyl/Capric Glyceride, C9-Alkohol-Ethoxylate, Laurylalkohol-alkoxylat, Tridecylalkohol-Ethoxylate mit 6 bis 36 EO, Mono-, Di-, Tri-Styrylphenol-Ethoxylate, Alkylphenol-Ethoxylate. Geeignete Alkohol-Alkoxylate sind beispielsweise auch unter der Bezeichnung Tomadol® (Evonik) oder Nonidet® (Shell Chemical Co.) bekannt.
35 Geeignete Alkohol-Alkoxylate, die BO oder SO enthalten sind beispielsweise in DE 19940797 A1 beschrieben. Geeignete Alkohol-Alkoxylate, die auf Diolen als Starter basieren sind ebenfalls bekannt. Das Diol kann dabei direkt als Starter eingesetzt werden oder aus der Reaktion von Wasser als Starter mit einem Alkylenoxid indirekt entstehen. Diese Alkohol-Alkoxylate weisen vorzugsweise eine blockartige Anordnung der Oxyalkylen-Einheiten auf und sind beispielsweise unter der
40 Bezeichnung Plurionics® (BASF) oder Vorasurf® (Dow Chemical Company) bekannt. Bei Plurionics®

handelt es sich beispielsweise um (OH-terminierte) Blockcopolymere aus EO und PO. Diese Verbindungen werden auch als Poloxamere bezeichnet und weisen eine Triblock-Struktur auf (EO-PO-EO). Bei Vorasurf® 504 handelt es sich beispielsweise um ein (OH-terminiertes) Blockcopolymer aus EO und BO, wie sie beispielsweise in EP 0734404 A1 beschrieben werden.

5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Si-freien Surfactants alkoxylierte Amine. Verfahren zur Herstellung von alkoxylierten Aminen sind dem Fachmann bekannt. Die alkoxylierten Amine werden vorzugsweise durch Umsetzung von Aminen mit Alkylenoxiden erhalten. Die Alkylenoxide lagern sich dabei an das Amin unter Ringöffnung an. Die Amine können linear oder verzweigt, aliphatisch oder aromatisch, cyclisch oder acylisch sein. Die Amine können zudem eine oder mehrere Aminogruppen aufweisen. Die Aminogruppen sind vorzugsweise primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Die Amine weisen vorzugsweise 4 bis 36 Kohlenstoffatome auf. Besonders bevorzugt sind Talkamin und Cocosamin. Die Alkylenoxide wiederum werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid (EO), Propylenoxid (PO), Butylenoxid (BO) und Styroloxid (SO). Die Alkylenoxide können wahlweise einzeln in reiner Form, abwechselnd hintereinander in beliebiger Dosierreihenfolge, aber auch gleichzeitig gemischt zugefügt werden. Dies bestimmt die Sequenz der Oxyalkylen-Einheiten bzw. Alkylenoxy-Einheiten als Wiederholungseinheiten in der entstehenden Polyetherkette. Durch das Verfahren können Polyetherketten aufgebaut werden, die sich dadurch auszeichnen, dass sie hinsichtlich Strukturaufbau und Molmasse gezielt und reproduzierbar hergestellt werden können. Die Abfolge der Wiederholungseinheiten kann in weiten Grenzen durch die Reihenfolge der Zugabe der Alkylenoxide variabel gestaltet werden. Als Si-freie Surfactants geeignete alkoxylierte Amine sind beispielsweise ethoxyliertes Talkamin und ethoxyliertes Cocosamin, insbesondere solche Verbindungen, die durch Umsetzung von 2 bis 15 mol Ethylenoxid auf 1 mol Talkamin bzw. Cocosamin erhalten werden.

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Si-freien Surfactants Novolac-basierende Surfactants wie in DE 3724716 C1 als Schaumstabilisator A in den Beispielen beschrieben.

30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Si-freien Surfactants Verbindungen auf Basis von hydrierten oder teilhydrierten, optional alkoxylierten Keton-Aldehydharzen wie in EP 3320012 B1 beschrieben.

Ebenfalls geeignet als Si-freie Surfactants sind Polymere basierend auf N-Vinylpyrrolidon und Dibutylmaleat wie in US 3746663 beschrieben.

35

Ebenfalls geeignet als Si-freie Surfactants sind Polymere N-Vinylpyrrolidon wie in DE 2244350 A1 beschrieben.

Ebenso können auf Polyamin oder Polyimin basierende Verbindungen als Si-freie Surfactants verwendet werden, wie sie z.B. in EP 3222650 A1 beschrieben sind.

5 Weitere polymere Strukturen, die als Si-freie Surfactants geeignet sind, werden in EP 1790682 A1 und DE 102006042338 A1 beschrieben.

EP 1790682 A1 beschreibt die Verwendung von gepropften Polyether-Copolymerisaten zur Stabilisierung von Polyurethan-Schaumstoffen, welche als Si-freie Surfactants geeignet sind.

10 In DE 102006042338 A1 wird die Verwendung von Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltenden Polyethern zur Stabilisierung von Polyurethan-Schäumen beschrieben, die ebenfalls als Si-freie Surfactants geeignet sind.

15 EP 1790682 A1 und DE 102006042338 A1 offenbaren weitere Si-freie Schaumstabilisatoren, die auch hier als Si-freies Surfactants zur Stabilisierung von PU-Schäumen verwendet werden können.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das Si-freie Surfactant bevorzugt ein Carbonsäurederivat, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Estern, Amiden, Imiden, Imidazolen und Oxazolen, und/oder eine Polyetherverbindung ist oder umfasst. Die
20 Polyetherverbindung weist mindestens 2, bevorzugt 2 bis 100, insbesondere 3 bis 50 Ethergruppen auf. Noch bevorzugter ist das Si-freie Surfactant ein Carbonsäurederivat, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Estern, Amiden, Imiden, Imidazolen und Oxazolen, oder ein Alkohol-Alkoxyolat, herstellbar durch Umsetzung von Alkoholen mit Alkylenoxiden, ist oder umfasst. Die Carbonsäurederivate sind also beispielsweise Carbonsäure-Ester oder Carbonsäure-Amide. Die
25 Alkohol-Alkoxyolaten basieren wie oben beschrieben vorzugsweise auf Monoolen oder Diolen.

Si-freies Surfactant und die Kohlenwasserstoffe KWS lassen sich in allen Massenverhältnissen gemischt einsetzen. Hinsichtlich der Massenverhältnisse gibt es also keine Einschränkungen. Es ist aber bevorzugt, dass die Kohlenwasserstoffe KWS in Kombination mit Si-freiem Surfactant im
30 Massenverhältnis von 1:4 bis 1:200 in der der erfindungsgemäßen Zusammensetzung eingesetzt werden. Das Massenverhältnis stellt dabei das Verhältnis der Masse der Gesamtheit aller Kohlenwasserstoffe KWS zur Masse der Gesamtheit aller Si-freien Surfactants in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung dar.

35 Zusätzlich zu den Si-freien Surfactants können prinzipiell auch Si-haltige Surfactants eingesetzt werden. Es ist allerdings bevorzugt, dass keine Si-haltigen Surfactants eingesetzt werden und die erfindungsgemäße Zusammensetzung keine Si-haltigen Surfactants umfasst.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden zusätzlich noch Polyalkyl-
40 Siloxane (PAS) verwendet, wobei dann also Mischungen bzw. Kombinationen aus

Kohlenwasserstoffen (KWS), Polyalkyl-Siloxanen (PAS) und Si-freien Surfactants (SifS) eingesetzt werden.

Es ist also bevorzugt, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung zusätzlich Polyalkyl-Siloxane (PAS) umfasst.

Es ist dabei bevorzugt, dass die Polyalkyl-Siloxane weniger als 20, noch bevorzugter weniger als 15 besonders bevorzugt weniger als 11 Si-Atome enthalten. Es ist außerdem bevorzugt, dass die Polyalkyl-Siloxane mindestens 2 Si-Atome aufweisen. Es ist daher bevorzugt, dass die Polyalkyl-Siloxane weniger als 20, noch bevorzugter weniger als 15 besonders bevorzugt weniger als 11 Si-Atome enthalten und dabei jeweils mindestens 2 Si-Atome aufweisen.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass die Polyalkyl-Siloxane in Bezug auf das Si-freie Surfactant vorzugsweise im Massenverhältnis von 1:5 bis 1:200 eingesetzt werden. Das Massenverhältnis stellt dabei das Verhältnis der Masse der Gesamtheit aller Polyalkyl-Siloxane zur Masse der Gesamtheit aller Si-freien Surfactants in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung dar.

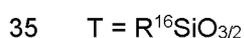
In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Zusammensetzung also zusätzlich Polyalkyl-Siloxane, wobei die Polyalkyl-Siloxane vorzugsweise weniger als 20, noch bevorzugter weniger als 15, besonders bevorzugt weniger als 11 Si-Atome enthalten, und wobei die Polyalkyl-Siloxane in Bezug auf das Si-freie Surfactant vorzugsweise im Massenverhältnis von 1:5 bis 1:200 eingesetzt werden.

Es ist bevorzugt, dass der Massenanteil der Gesamtmenge aus Kohlenwasserstoffen KWS, Si-freien Surfactants und optionalen Polyalkyl-Siloxanen bezogen auf 100 Massenteile der Polyol-Komponente von 0,1 bis 10 pphp, bevorzugt von 0,5 bis 5 pphp und besonders bevorzugt von 1 bis 3 pphp beträgt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung unterliegen die Polyalkyl-Siloxane der Formel 1:

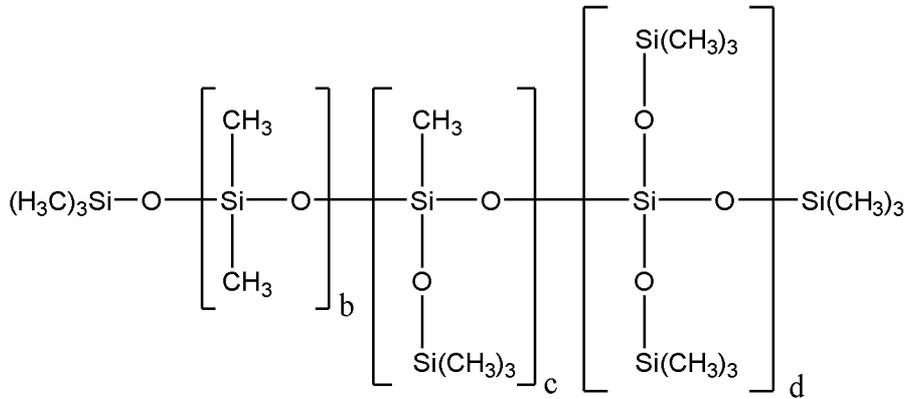


mit

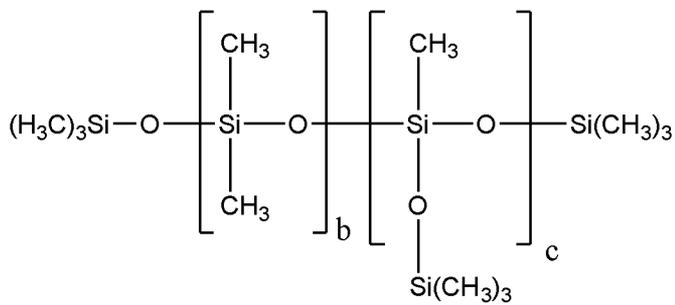


wobei

R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} = gleiche oder verschiedene Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8, Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenwasserstoffreste ggf. mit

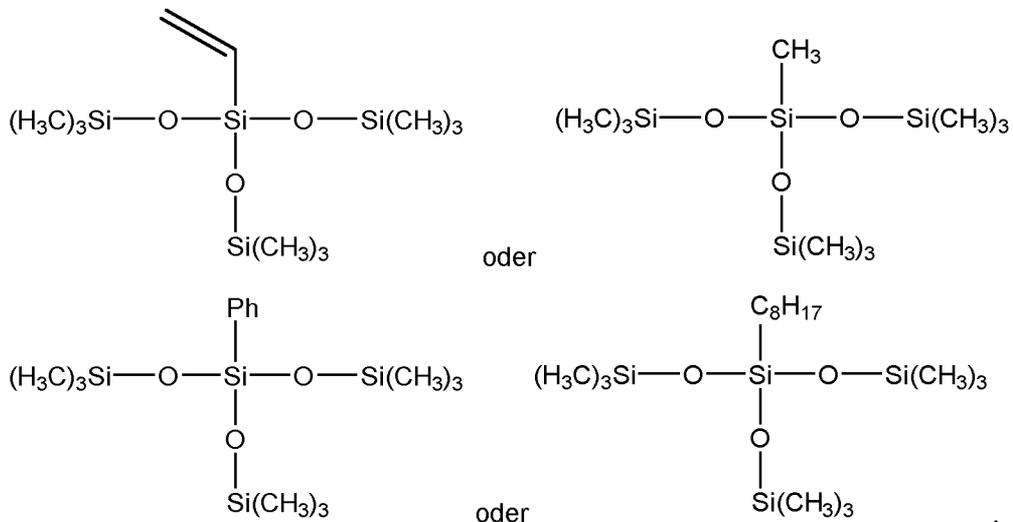


Formel 3,



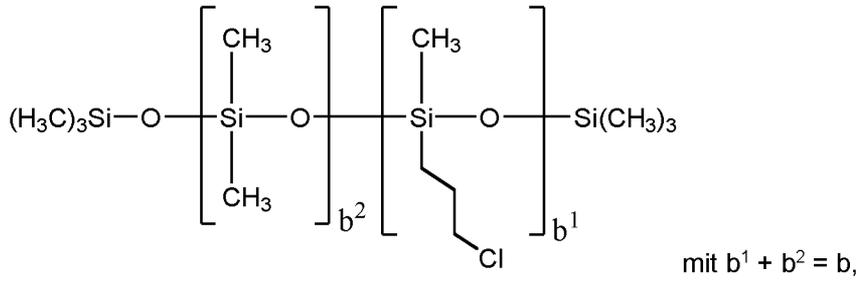
- 5 Formel 4,
mit b, c, d wie oben angegeben.

Bevorzugte Polyalkyl-Siloxane sind die folgenden:



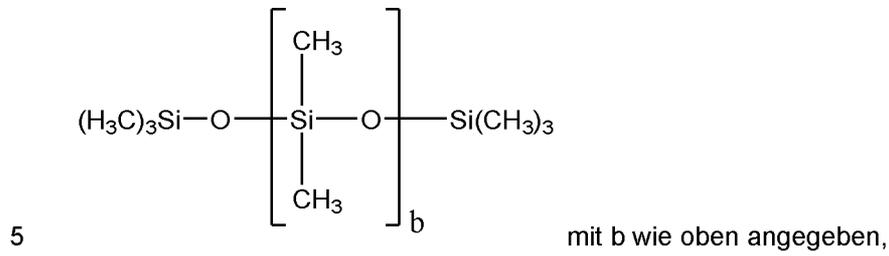
10

oder

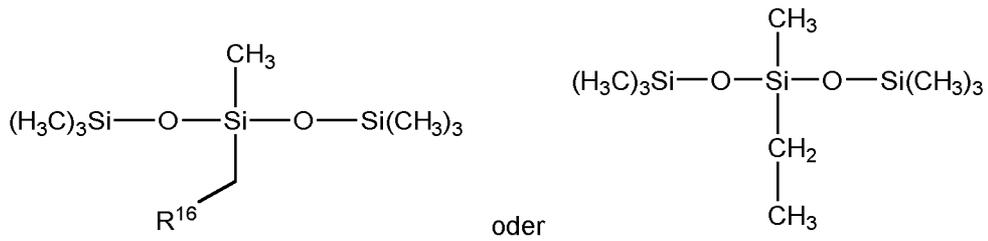


mit b, c wie oben angegeben,

oder,

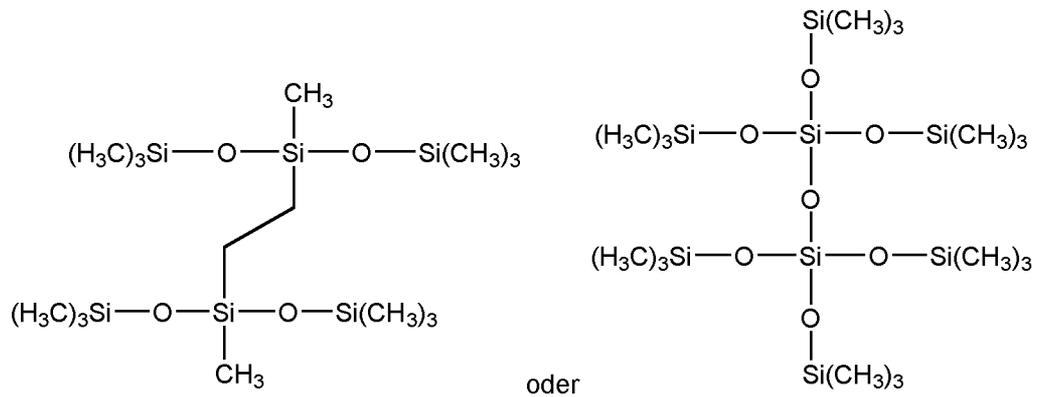


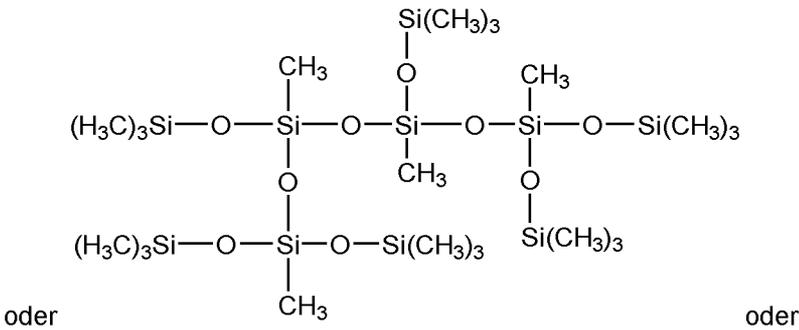
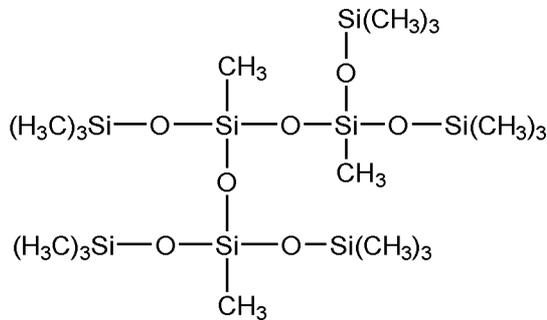
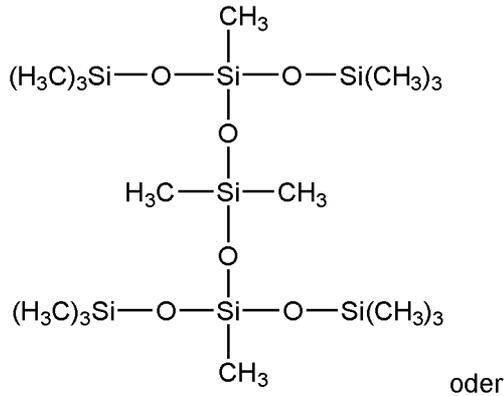
oder



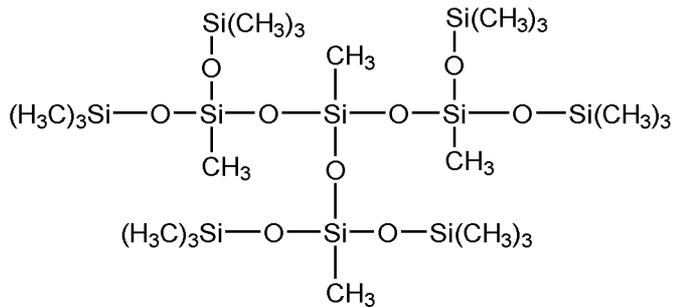
10

oder





5



Die erfindungsgemäß einsetzbaren Kohlenwasserstoffe KWS, Si-freien Surfactants und optionalen Polyalkyl-Siloxane (PAS) können auch als Teil von Zusammensetzungen mit verschiedenen Trägermedien eingesetzt werden.

Als Trägermedien kommen beispielweise Glykole, Alkoxylate oder Öle synthetischer und/oder natürlicher Herkunft in Frage. Es entspricht einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, wenn

der gesamte Massenanteil an Kohlenwasserstoffe KWS, Si-freien Surfactants (SifS) und optionalen Polyalkyl-Siloxanen (PAS) am fertigen Polyurethanschaum von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 3 Gew.-% beträgt.

- 5 Die erfindungsgemäßen Kombinationen aus Kohlenwasserstoffen KWS, Si-freien Surfactants SifS und optionalen Polyalkyl-Siloxanen werden im Folgenden auch als „Mischung“ bezeichnet, unabhängig davon ob die Komponenten getrennt oder gemeinsam dem Reaktionsgemisch zur Herstellung des PU-Schaums zugeführt werden.
- 10 Wie bereits erläutert umfasst die erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Herstellung von Polyurethanschaum zumindest eine Polyisocyanat-Komponente, eine Polyol-Komponente, optional einen Katalysator, der die Ausbildung einer Urethan- oder Isocyanurat-Bindung katalysiert, optional Treibmittel, wobei die Zusammensetzung zusätzlich Kohlenwasserstoffe KWS, welche bei Normaldruck Siedepunkte $>100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $>150^{\circ}\text{C}$ aufweisen, und Si-freies Surfactant
- 15 umfasst.

Die Zusammensetzung kann dabei eine oder mehrere Polyisocyanat-Komponenten, eine oder mehrere Polyol-Komponenten, optional einen oder mehrere Katalysatoren, die die Ausbildung einer Urethan- oder Isocyanurat-Bindung katalysieren, und optional ein oder mehrere Treibmittel,

20 umfassen, wobei die Zusammensetzung zusätzlich ein oder mehrere Kohlenwasserstoffe KWS, welche bei Normaldruck Siedepunkte $>100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $>150^{\circ}\text{C}$ aufweisen, und ein oder mehrere Si-freie Surfactants umfasst.

Die erfindungsgemäße Mischung von Kohlenwasserstoffen KWS, Si-freien Surfactants SifS und

25 optionalen Polyalkyl-Siloxanen hat den Vorteil, dass mit Ihnen Polyurethan- oder Polyisocyanuratschäume, insbesondere Hartschäume hergestellt werden können, die sich durch eine gute Feinzelligkeit und gute Isoliereigenschaften auszeichnen und gleichzeitig wenig Schaumdefekte aufweisen.

30 Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen, die zur Herstellung von Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Schaumstoffen geeignet sind, enthalten zumindest eine Polyisocyanat-Komponente, zumindest eine Polyol-Komponente, zumindest einen Schaumstabilisator, zumindest einen Urethan- und/oder Isocyanurat-Katalysatoren, Treibmittel, und optional zumindest ein Flammschutzmittel und/oder weitere Additive, und zeichnen sich dadurch aus, dass zumindest eine

35 erfindungsgemäße Mischung von Kohlenwasserstoffe KWS, Si-freie Surfactants SifS und optionalen Polyalkyl-Siloxane enthalten ist.

Eine bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält also die folgenden Bestandteile:

- (a) eine oder mehrere Polyol-Komponenten
- 40 (b) eine oder mehrere Polyisocyanat-Komponenten

- (c) optional ein oder mehrere Katalysatoren
 - (d) eine Mischungen aus einem oder mehreren Kohlenwasserstoffen KWS, einem oder mehreren Si-freien Surfactants SifS und optional einem oder mehreren Polyalkyl-Siloxanen PAS
- 5 (e) optional einem oder mehreren Treibmitteln
- (f) optional einem oder mehreren Additiven, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Füllstoffen und Flammschutzmitteln.

Eine bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzung umfasst demnach:

- 10 (a) eine oder mehrere Polyol-Komponenten
- (b) eine oder mehrere Polyisocyanat-Komponenten
- (c) optional ein oder mehrere Katalysatoren
- (d1) ein oder mehrere Kohlenwasserstoffen KWS
- (d2) ein oder mehrere Si-freie Surfactants SifS
- 15 (d3) optional ein oder mehreren Polyalkyl-Siloxanen PAS
- (e) optional einem oder mehreren Treibmitteln
- (f) optional einem oder mehreren Additiven, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Füllstoffen und Flammschutzmitteln.

20 In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt der Massenanteil an erfindungsgemäßer Mischung (also Kohlenwasserstoffe KWS, Si-freie Surfactants SifS und optionalen Polyalkyl-Siloxane PAS) d) bezogen auf 100 Massenteile Polyol-Komponente a) vorzugsweise von 0,1 bis 10 pphp, bevorzugt von 0,5 bis 5 pphp und besonders bevorzugt von 1 bis 3 pphp.

25 Als Polyol-Komponente (a) werden eine oder mehrere Verbindungen mit OH-Gruppen, SH-Gruppen, NH-Gruppen und/oder NH₂-Gruppen, mit einer Funktionalität von 1,8 bis 8 eingesetzt. Dabei umfasst die Polyol-Komponente mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei Isocyanat-reaktiven Gruppen, ausgewählt aus OH-Gruppen, SH-Gruppen, NH-Gruppen und/oder NH₂-Gruppen, insbesondere OH-Gruppen.

30

Eine Funktionalität von z.B. 1,8 kann sich dadurch ergeben, dass mindestens eine Verbindung mit einer höheren Funktionalität z.B. größer oder gleich 2, mit mindestens einer Verbindung mit einer Funktionalität von z.B. 1 gemischt wird. Dies kann insbesondere geschehen, wenn ein Polyisocyanat-Komponente (b) mit einer Funktionalität größer 2 oder zusätzliche Vernetzer als

35 optionale Additive (f) eingesetzt werden.

Geeignete Verbindungen im Sinne dieser Erfindung sind alle organischen Substanzen mit OH-Gruppen, SH-Gruppen, NH-Gruppen und/oder NH₂-Gruppen, insbesondere OH-Gruppen, sowie deren Mischungen mit einer Funktionalität von 1,8 bis 8.

40

Entsprechende Verbindungen, die üblicherweise bei der Herstellung von PU-Schäume eingesetzt werden können, sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.1.

5 Vorzugsweise kommen Verbindungen mit OH-Zahlen im Bereich von 10 bis 1200 mg KOH/g zum Einsatz. Die OH-Zahl wird dabei vorzugsweise entweder gemäß der Norm DIN EN ISO 4629-1:2016-12 (ohne Katalysator) oder gemäß der Norm DIN EN ISO 4629-2:2016-12 (mit Katalysator) bestimmt.

10 Es ist bevorzugt, dass die Polyole bzw. die Polyol-Komponente ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 500 bis 15000 g/mol aufweist. Das zahlengemittelte Molekulargewicht kann dabei beispielsweise mittels Gel-Permeations-chromatographie (GPC) bestimmt werden, bevorzugt gemäß der Norm DIN EN ISO 13885-1:2021-11 (THF als Elutionsmittel), gemäß der Norm DIN EN ISO 13885-2:2021-11 (Acrylamid als Elutionsmittel) oder gemäß der Norm ISO 13885-3:2020-07
15 (Wasser als Elutionsmittel), besonders bevorzugt gemäß DIN EN ISO 13885-1:2021-11 (THF als Elutionsmittel).

Vorzugsweise besitzen also die Polyole bzw. die Polyol-Komponente eine Funktionalität von 1,8 bis 8 und zahlengemittelte Molekulargewichte im Bereich von 500 bis 15000 g/mol. Vorzugsweise kommen die Polyole mit OH-Zahlen im Bereich von 10 bis 1200 mg KOH/g zum Einsatz, weiter
20 bevorzugt mit OH-Zahlen im Bereich von 30 bis 800, noch weiter bevorzugt mit OH-Zahlen im Bereich von 50 bis 600, insbesondere im Bereich von 80 bis 500 mg KOH/g.

Besonders bevorzugte Verbindungen sind alle zur Herstellung von Polyurethansystemen, insbesondere Polyurethanschaumstoffen üblicherweise verwendeten Polyetherpolyole und Polyesterpolyole.
25

Zudem können Polyetherpolycarbonatpolyole, auf natürlichen Ölen basierende Polyole (natural oil based polyols, NOPs; z.B. beschrieben in WO 2005/033167, US 2006/0293400, WO 2006/094227, WO 2004/096882, US 2002/0103091, WO 2006/116456, EP 1678232), Füllkörperpolyole,
30 prepolymerbasierte Polyole und/oder Recyclingpolyole eingesetzt werden.

Recyclingpolyole sind Polyole, die aus dem chemischen Recycling, zum Beispiel durch Solvolyse, wie beispielsweise Glykolyse, Hydrolyse, Acidolyse oder Aminolyse, von Polyurethanen erhalten werden. Der Einsatz von Recyclingpolyolen stellt eine besonders bevorzugte Ausführungsform der
35 Erfindung dar.

Polyetherpolyole 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
40 2 oder 3 reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält oder durch kationische Polymerisation von

Alkylenoxiden in Gegenwart von Lewis-Säuren wie beispielsweise Antimonpentachlorid oder Bortrifluorid-Etherat oder durch Doppelmetallcyanidkatalyse. 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 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.

Polyesterpolyole 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.

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 Polyol-Komponente.

Es entspricht einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, wenn Polyesterpolyole mit Schmelzpunkten kleiner 30°C eingesetzt werden.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform werden keine Polyole auf Basis von Phenol-Harzen, hergestellt aus Novolaken und Alkylenoxiden, und keine Polyole auf Basis von aromatischen Amin-Polyolen, hergestellt durch Alkoxylierung von aromatischen Aminen, eingesetzt, was bedeutet, dass in dieser bevorzugten Ausführungsform weniger als 20 pphp, vorzugsweise weniger als 10 pphp, insbesondere weniger als 2 pphp, und am vorteilhaftesten überhaupt keine Polyole auf Basis von Phenol-Harzen, hergestellt aus Novolaken und Alkylenoxiden, und überhaupt

keine Polyole auf Basis von aromatischen Amin-Polyolen, hergestellt durch Alkoxylierung von aromatischen Aminen, eingesetzt werden.

5 Polyetherpolycarbonatpolyole 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
10 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
15 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
20 (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.

25 Polyole auf Basis nachwachsender Rohstoffe „Natural oil based polyols“ (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 dieser Polyole von verschiedenen
30 Herstellern verfügbar (WO 2004/020497, US 2006/0229375, WO 2009/058367). 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 so weit modifiziert werden, dass sie zu 100 % zur Herstellung von Polyurethanen
35 eingesetzt werden können (WO 2004/020497, US 2006/0229375); 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).

40 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 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.

Eine weitere Klasse von einsetzbaren Polyolen sind solche, die als Prepolymere durch Umsetzung von Polyol mit Isocyanat in einem Molverhältnis von vorzugsweise 100 zu 1 bis 5 zu 1, bevorzugt 50 zu 1 bis 10 zu 1, erhalten werden. Solche Prepolymere werden vorzugsweise gelöst in Polymer angesetzt, wobei das Polyol bevorzugt dem zur Herstellung der Prepolymeren eingesetzten Polyol entspricht.

Als Polyisocyanat-Komponente (b) werden im Allgemeinen ein oder mehrere Polyisocyanate mit zwei oder mehr Isocyanat-Gruppen eingesetzt. Geeignete Polyisocyanate im Sinne dieser Erfindung sind alle organischen Isocyanate mit zwei oder mehr Isocyanat-Gruppen, insbesondere die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen und vorzugsweise aromatischen mehrwertigen Isocyanate.

20

Beispielhaft genannt werden können hier Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-1,4-diisocyanat, 2-Methylpentamethylen-1,5-diisocyanat, Tetramethylen-1,4-diisocyanat, Pentamethylendiisocyanat (PDI) und vorzugsweise Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HMDI), cycloaliphatische Diisocyanate, wie Cyclohexan-1,3- und -1-4-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-Methylendicyclohexyldiisocyanat (H12MDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,4- und 2,6-Methylcyclohexyldiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische und vorzugsweise aromatische Di- und Polyisocyanate, wie 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI) sowie die entsprechenden Isomerengemische, Naphthylendiisocyanat, Diethyltoluoldiisocyanat, 4,4'- oder 2,2'- oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und Polymethylen-polyphenyl-polyisocyanate (PMDI, "polymeres MDI"). Die organischen Polyisocyanate können einzeln oder in Form ihrer Mischungen eingesetzt werden. Ebenso können entsprechende „Oligomere“ der Diisocyanate eingesetzt werden, wie z.B. das IPDI-Trimer auf Basis des Isocyanurates, Biurete oder Urethdione. Des Weiteren ist der Einsatz von Prepolymeren auf Basis der oben genannten Isocyanate möglich. Besonders geeignet ist das als "polymeres MDI" (auch als "crude MDI" oder „Roh-MDI“ bezeichnet) bekannte Gemisch aus MDI und höher kondensierten Analoga mit einer mittleren Funktionalität von 2 bis 4, sowie die verschiedenen Isomere des TDI in reiner Form oder als Isomerengemisch. Es ist auch möglich, Isocyanate einzusetzen, die durch den Einbau von Urethan-, Uretdion-, Isocyanurat-, Allophanat- und anderen Gruppen modifiziert wurden, sogenannte modifizierte Isocyanate. Beispiele für besonders geeignete Isocyanate sind auch z.B. 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.

5 Ein bevorzugtes Verhältnis von Polyisocyanat-Komponente (b) und Polyol-Komponente (a), ausgedrückt als Index der Formulierung, d.h. als stöchiometrisches Verhältnis von Isocyanat-Gruppen gegenüber isocyanat-reaktiven Gruppen (z.B. OH-Gruppen, NH-Gruppen) multipliziert mit 100, liegt im Bereich von 10 bis 1000, bevorzugt 40 bis 700, noch bevorzugter von 150 bis 550, besonders bevorzugt von 200 bis 500. Ein Index von 100 steht für ein molares Verhältnis der reaktiven Gruppen von 1 zu 1.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Index der Formulierung im Bereich 150 bis 550, besonders bevorzugt 200 bis 500. Das heißt, in einer bevorzugten Ausführungsform ist ein deutlicher Überschuss an Isocyanat-Gruppen zu Isocyanat-reaktiven Gruppen vorhanden. Dadurch kommt es zur Trimerisierungsreaktionen der Isocyanate, die somit Isocyanurate bilden. Diese
15 Schaum-Typen werden auch als Polyisocyanurat (PIR)-Schäume bezeichnet und zeichnen sich durch ein verbessertes Brandverhalten, also schlechteres Brennen, aus. Diese Schaum-Typen sind ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung. Besonders bevorzugt ist dabei als Polyol-Komponente (a) ein oder mehrere Polyesterpolyole umfasst.

20 Geeignete Katalysatoren (c), die für die Herstellung von Polyurethanen, insbesondere PU-Schäumen, einsetzbar sind, sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt. Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind alle Verbindungen einsetzbar, die in der Lage sind, die Reaktion von Isocyanat-Gruppen mit OH-, NH-, oder anderen isocyanat-reaktiven Gruppen, sowie die Reaktion von Isocyanat-Gruppen untereinander zu katalysieren.

25

Hierbei kann auf die üblichen aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren zurückgegriffen werden, umfassend z.B. Amine (cyclische oder acyclische; Monoamine, Diamine, Oligomere mit einer oder mehreren Aminogruppen), Ammonium-Verbindungen, metallorganische Verbindungen und/oder Metallsalze, vorzugsweise von Zinn, Eisen, Bismut, Kalium und/oder Zink. Insbesondere
30 können als Katalysatoren Gemische mehrerer solcher Verbindungen eingesetzt werden.

Als Komponente (d) werden die erfindungsgemäßen Mischungen (also Kohlenwasserstoffe KWS, Si-freie Surfactants SifS und optionalen Polyalkyl-Siloxane PAS) eingesetzt.

35 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Gesamtmenge der eingesetzten Mischung (also die Gesamtheit aller Kohlenwasserstoffe KWS, Si-freien Surfactants und optionalen Polyalkyl-Siloxanen) so bemessen, dass der Massenanteil bezogen auf das fertige Polyurethan 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-% beträgt.

Treibmittel und deren Einsatz bei der Herstellung von PU-Schäumen sind dem Fachmann bekannt. Die Verwendung von einem oder einer Kombination aus mehreren Treibmitteln (e) ist grundsätzlich abhängig von der Art des verwendeten Verschäumungsverfahrens, der Art des Systems und der Anwendung des erhaltenen PU-Schaums. Es können chemische und/oder physikalische Treibmittel
5 als auch eine Kombination aus beiden verwendet werden. Je nach Menge des verwendeten Treibmittels wird ein Schaum mit hoher oder niedriger Dichte hergestellt. So können Schäume mit Dichten von 5 bis 900 kg/m³, bevorzugt 5 bis 350 kg/m³, besonders bevorzugt 8 bis 200 kg/m³, insbesondere 8 bis 150 kg/m³ hergestellt werden.

10 Als physikalische Treibmittel können alle entsprechenden Verbindungen mit passenden Siedepunkten sowie deren Mischungen, wie z.B. Kohlenwasserstoffe mit 3, 4 oder 5 Kohlenstoffatomen, bevorzugt cyclo-, iso-, n-Pentan, Fluorkohlenwasserstoffe (HFC), bevorzugt HFC 245fa, HFC 134a oder HFC 365mfc, Fluorchlorkohlenwasserstoffe (HCFC), bevorzugt HCFC 141b, Hydrofluorolefine (HFO) oder Hydrohaloolefine, bevorzugt 1234ze, 1234yf, 1224yd, 1233zd(E)
15 oder 1336mzz, Ester, bevorzugt Methylformiat, Ketone, bevorzugt Aceton, Ether bevorzugt, Dimethoxymethan, oder Chlorkohlenwasserstoffe, bevorzugt Dichlormethan oder 1,2-Dichlorethan eingesetzt werden. Es entspricht einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, wenn Kohlenwasserstoffe mit 3, 4 oder 5 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 oder 5 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 5 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden, wobei vorzugsweise
20 keine halogenierten Treibmittel eingesetzt werden.

Als chemische Treibmittel können alle Verbindungen eingesetzt werden, die mit NCO-Gruppen unter Freisetzung von Gasen reagieren, wie z.B. Wasser oder Ameisensäure oder durch den Temperaturanstieg während der Reaktion Gase freisetzen wie z.B. Natriumhydrogencarbonat.

25 Es entspricht einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, wenn die erfindungsgemäße Zusammensetzung als Treibmittel Wasser in Kombination mit Kohlenwasserstoffen mit 5 Kohlenstoffatomen, HFO, Hydrohaloolefine oder HFC oder Mischungen davon enthält. Es entspricht einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung,
30 wenn als Treibmittel nur Wasser in Kombination mit Kohlenwasserstoffen mit 5 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.

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
35 Schäumen liegen bevorzugte Werte typischerweise bei 1 bis 20 pphp, werden zusätzlich andere Treibmittel eingesetzt, verringert sich die bevorzugte Einsatzmenge auf üblicherweise 0,1 bis 5 pphp.

Als Additive (f) können alle nach dem Stand der Technik bekannten Substanzen verwendet werden, die bei der Herstellung von Polyurethanen, insbesondere von Polyurethan-Schaumstoffen,
40 Verwendung finden, wie zum Beispiel Vernetzer und Kettenverlängerer, Stabilisatoren gegen

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

5 Als Flammschutzmittel kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung alle bekannten und zur Herstellung von PU-Schäumen geeigneten Flammschutzmittel wie z.B. halogenhaltige oder halogenfreie organische phosphorhaltige Verbindungen, wie z.B. Triethylphosphat (TEP), Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat (TCPP, auch als Tris(2-chlorisopropyl)phosphat bezeichnet), Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP), Dimethylmethanphosphonat (DMMP), Dimethylpropanphosphonat (DMPP), Ammoniumpolyphosphat oder roter Phosphor, stickstoffhaltige Verbindungen wie z.B. Melamin, Melamincyanurat oder Melaminpolyphosphat oder halogenierte Verbindungen, wie z.B. chlorierte und/oder bromierte Polyether- und/oder Polyesterpolyole enthalten. Es können auch Mischungen von verschiedenen Flammschutzmitteln eingesetzt werden. Vorzugsweise handelt es sich bei den Flammschutzmitteln um flüssige Flammschutzmittel.

15

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaum, durch Umsetzung einer oder mehrerer Polyol-Komponenten mit einer oder mehrerer Poly-Isocyanat-Komponenten, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen KWS, Si-freiem Surfactant und ggf. Polyalkyl-Siloxanen erfolgt, insbesondere unter Einsatz der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaum, durch Umsetzung einer oder mehrerer Polyol-Komponenten mit einer oder mehrerer Poly-Isocyanat-Komponenten, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart einem oder mehreren Kohlenwasserstoffen KWS, einem oder mehreren Si-freien Surfactants und optional einem oder mehreren Polyalkyl-Siloxanen erfolgt, insbesondere unter Einsatz der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

Es ist dabei bevorzugt, dass die Komponenten Kohlenwasserstoffe KWS, Si-freies Surfactant sowie optionale Polyalkyl-Siloxane getrennt oder gemeinsam dem Reaktionsgemisch zur Herstellung des Polyurethanschaums zugeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von PU-Schäumen kann nach allen bekannten Methoden durchgeführt werden, z.B. 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 werden und es können z.B. 1K, 1.5K oder 2K Systeme wie in EP 3717538 A1, US 7776934 B2, EP 1400547 B1 oder EP 2780384 B2 beschrieben, verwendet werden.

40

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

5 Tabelle 1: Zusammensetzung einer bevorzugten Polyurethan- bzw. Polyisocyanurat-Schaumformulierung

Komponente	Gewichtsanteil
Polyol	0,1 bis 100
Amin-Katalysator	0 bis 5
Metall-Katalysator	0 bis 10
Kohlenwasserstoffe KWS, Si-freie Surfactants und optionale Polyalkyl-Siloxane	0,1 bis 10
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. Vorzugsweise gelten diese Ausführungen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Polyurethanschaumstoff, erhältlich durch das genannte Verfahren.

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

Vorzugsweise handelt es sich beim erfindungsgemäßen Polyurethanschaum (PU-Schaum) um einen Polyurethan-Hartschaum (PU-Hartschaum).

20

„Polyurethan-Hartschaum“ bzw. „PU-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 Polyurethan-Hartschaumstoff insbesondere ein Schaumstoff gemäß DIN 7726 verstanden, der eine Druckfestigkeit nach DIN 53 421 / DIN EN ISO 604 von vorteilhafterweise ≥ 20 kPa, vorzugsweise ≥ 80 kPa, bevorzugt ≥ 100 kPa, weiter bevorzugt ≥ 150 kPa, besonders bevorzugt ≥ 180 kPa aufweist. Bevorzugt verfügt der Polyurethan-Hartschaumstoff nach DIN ISO 4590 vorteilhafterweise über eine Geschlossenheit von größer 50%, vorzugsweise größer 80% und

25

besonders bevorzugt größer 90%. Weiteres zu Polyurethan-Hartschaumstoffen findet man auch im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 6 beschrieben.

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

10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von erfindungsgemäßen Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Schaumstoffen als Dämmplatten und/oder Isolationsmittel, vorzugsweise für Kühlapparaturen. Die Kühlapparaturen weisen dabei vorzugsweise als Isoliermaterial den erfindungsgemäßen Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Schaumstoff auf.

15 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-Schäume mit Vorteil eingesetzt werden.

20 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.

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

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

35 Die erfindungsgemäßen Gegenstände werden nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese beispielhaften Ausführungsformen beschränkt sein soll. Sind nachfolgend 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
40 Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung gehören. Bei Prozentangaben handelt es sich, wenn

nicht anders angegeben, um Angaben in Gewichtsprozent. Werden nachfolgend Mittelwerte angegeben, so handelt es sich, wenn nicht anderes angegeben, um Gewichtsmittel. Werden nachfolgend Parameter angegeben, die durch Messung bestimmt wurden, so wurden die Messungen, wenn nicht anders angegeben, bei einer Temperatur von 25 °C und einem Druck von 5 101.325 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. 10

BEISPIELE:

Als Si-freie Surfactants (SifS) wurden die folgenden Materialien eingesetzt.

- 5 SifS Nr.1: Diethanolamid auf Basis von Sojaöl und Diethanolamin, hergestellt wie in DE 102011007479 A1 in Beispiel 1b beschrieben als Amid 2.

SifS Nr. 2: Imidazol basierend auf N-(2-Aminoethyl)ethanolamin und Cocosfettsäure wie in US 2267965 Beispiel 3 beschrieben.

10

SifS Nr. 3: Sorbitanmonolaurat, kommerziell erhältlich als TEGO SML von Evonik.

SifS Nr. 4: Novolak-basiertes Surfactant wie in DE 3724716 C1 als Schaumstabilisator A beschrieben.

15

SifS Nr. 5: Ethoxylat eines hydrierten Keton-Aldehydharzes wie in EP 3320012 B1 als OHV-3 beschrieben.

Als Kohlenwasserstoffe (KWS) wurden die folgenden Materialien eingesetzt.

20

KWS-A:

Oxoöl basierend auf Hydroformylierungsprodukten von Dodecen wie sie bei der Herstellung von iso-C₁₃-Alkoholen als Nebenprodukte auftreten und als Leichtsiederfraktion, sogenannte Light Oxo Fraction auftritt, kommerziell erhältlich als Oxoöl LS 13 von Evonik.

25

KWS-B:

Tetrabuten, welches hergestellt wurde als Oligomer auf Basis von Buten wie in DE102008007081A1 beschrieben, kommerziell erhältlich als Tetrabuten von Evonik.

- 30 Als Polyalkyl-Siloxan (PAS) wurde das folgende Material eingesetzt:

PAS-A: Trisiloxan mit Octyl-Seitenkette entsprechend der Formel 1, M_a D_b T_c Q_d, wie oben definiert mit a=2; b=1; c=0; d=0; R¹¹=Methyl; R¹²=Methyl; R¹³=Methyl; R¹⁴=Octyl, R¹⁵=Methyl; wie in WO 2020/144003 A1 als PAS Nr. 5 beschrieben.

35

Zur erfindungsgemäßen Herstellung von PU-Hartschäumen wurden die Si-freien Surfactants mit den verschiedenen Kohlenwasserstoffen und dem Polyalkyl-Siloxan in Mischung bzw. Kombination eingesetzt.

- 40 Hierbei wurden folgende Mischungen verwendet, die in Tabelle 2 zusammengefasst sind.

Tabelle 2: Beschreibung der SifS /KWS Mischungen (Übersicht über SifS /KWS-Kombinationen)

	SifS Typ	SifS Gew.-Anteil	KWS Typ	KWS Gew.-Anteil	PAS-A Gew.-Anteil
Mischung 1	Nr. 1	90	A	10	
Mischung 2	Nr. 2	90	A	10	
Mischung 3	Nr. 3	90	A	10	
Mischung 4	Nr. 4	90	A	10	
Mischung 5	Nr. 5	90	A	10	
Mischung 6	Nr. 1	86	A	9	5
Mischung 7	Nr. 2	86	A	9	5
Mischung 8	Nr. 3	86	A	9	5
Mischung 9	Nr. 1	90	B	10	
Mischung 10	Nr. 2	90	B	10	
Mischung 11	Nr. 3	90	B	10	
Mischung 12	Nr. 5	90	B	10	

In Verschäumungsversuchen wurden Schäume, die eine der vorgenannten Mischungen aus Si-freiem Surfactant, Kohlenwasserstoff KWS und ggf. Polyalkyl-Siloxan PAS enthalten, mit Zusammensetzungen, die anstelle der vorgenannten Mischung lediglich das entsprechende Si-freie Surfactant enthalten, bezüglich ihrer Eigenschaften verglichen:

- 5 SifS Nr. 1 wird verglichen mit den Mischungen 1, 6 und 9 .
- 10 SifS Nr. 2 wird verglichen mit den Mischungen 2, 7 und 10.
- SifS Nr. 3 wird verglichen mit den Mischungen 3, 8 und 11.
- SifS Nr. 4 wird verglichen mit Mischung 4.
- SifS Nr. 5 wird verglichen mit den Mischungen 5 und 12 .

15 Zur Herstellung von Schäumen wurden die folgenden Rohstoffe eingesetzt:

- Stepanpol PS 2412: Polyesterpolyol der Firma Stepan
- TCP: Tris(2-chlorisopropyl)phosphat der Firma Fyrol (Flammschutzmittel)
- POLYCAT 5, von Fa. Evonik Operations GmbH, Amin-basierender Katalysator
- 20 Kosmos 75 von Fa. Evonik Operations GmbH, Katalysator auf Basis Kaliumoctoat
- Polycat 5 von Fa. Evonik Operations GmbH, Amin-Katalysator
- MDI (44V20): Desmodur 44V20L der Fa. Covestro, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) mit Isomeren und höherfunktionellen Homologen.

Herstellung von PU-Schäumen:

Die Durchführung der Verschäumungen erfolgte im Handmischverfahren. Dazu wurden alle Komponenten gemäß Tabelle 3 mit Ausnahme des Polyisocyanats (MDI) in einen Becher
5 eingewogen und mit einem Tellerrührer (6 cm Durchmesser) 30 s bei 1000 UpM vermischt. Durch erneutes Abwiegen wurde die beim Mischvorgang verdunstete Treibmittelmenge bestimmt und wieder ergänzt. Anschließend wurde das Polyisocyanat (MDI) zugegeben und die Reaktionsmischung mit dem beschriebenen Rührer 5 s bei 3000 UpM verrührt.

10 Im Falle der hier verwendeten PIR-Formulierungen (Polyisocyanurat-Formulierungen) für Paneel-Anwendungen wie zum Beispiel Gebäude-Isolation wurde das Gemisch sofort in eine auf 65°C thermostatisierte Aluminiumform mit den Abmessungen 50 cm x 25 cm x 7 cm eingetragen. Die Einsatzmenge an Schaumformulierung war dabei so bemessen, dass die Menge zur Mindestbefüllung der Form ausreichte. Die Schäume wurden nach 10 Minuten entformt und
15 anschließend für 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert.

Anhand einer Schnittfläche im Schaum wurde der Grad der Innenstörungen und die Porenstruktur visuell beurteilt anhand einer Skala von 1 bis 10, wobei 10 einen ungestörten Schaum und 1 einen extrem stark gestörten Schaum repräsentiert.

20

Die Wärmeleitfähigkeit (λ -Wert in mW/m·K) wurde an 2,5 cm dicken Scheiben mit einem Gerät vom Typ Hesto Lambda Control, Modell HLC X206 nach einem Tag (1 d) und nach 7 Tagen (7 d) gemessen bei einer mittleren Temperatur von 10°C entsprechend den Vorgaben der Norm EN 12667:2001-05.

25 In Tabelle 3 sind die verwendeten Schaumformulierungen zusammengefasst.

Tabelle 3 (Angaben in Gewichtsteilen)

Formulierung	PIR-1	PIR-2
PS 2412	100	100
KOSMOS 75	3	3
Polycat 5	0,5	0,5
entweder Mischung aus SifS, KWS und ggf. PAS oder SifS allein	3	3
TCPP	8	8
Wasser	0,5	0,5
Iso-Pentan	4,5	10,5
Cyclo-pentan	10,4	4,5
MDI (44V20)	200	200

- Die Ergebnisse der Verschäumungsversuche mit den Mischungen aus SifS, KWS und ggf. PAS im Vergleich zu SifS allein sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Es wurden – wie oben beschrieben –
- 5 Paneele hergestellt und die Lambda Werte (in $\text{mW}/\text{m}\cdot\text{K}$) nach 1 Tag und 7 Tagen gemessen, sowie die Innenstörungen auf einer Skala von 1-10 bewertet.

Tabelle 4: Ergebnisse der Verschäumungsversuche

Schaum	Mischung bzw. SifS	Formulierung (PIR)	Lambda (1 d)	Lambda (7 d)	Innenstörungen
Vgl. 1	SifS Nr. 1 (nicht erfinderisch)	1	22,2	26,3	7,5
1	Mischung 1	1	20,5	23,0	8
2	Mischung 6	1	20,1	22,7	7,5
3	Mischung 9	1	20,2	22,6	8
Vgl.2	SifS Nr. 2 (nicht erfinderisch)	1	21,6	28,6	8
4	Mischung 2	1	20,2	23,0	7,5
5	Mischung 7	1	20,3	22,8	7
6	Mischung 10	1	20,4	23,1	7
Vgl. 3	SifS Nr. 3 (nicht erfinderisch)	1	21,7	24,7	7,5
7	Mischung 3	1	20,3	22,8	7,5
8	Mischung 8	1	20,6	23,2	7,5
9	Mischung 11	1	20,3	22,9	7,5
Vgl. 4	SifS Nr. 4 (nicht erfinderisch)	1	21,1	23,5	7,5
10	Mischung 4	1	20,8	24,1	7,5
Vgl.5	SifS Nr. 5	1	21,3	23,7	8
11	Mischung 5	1	20,3	22,8	8
12	Mischung 12	1	20,4	22,8	8
Vgl.6	SifS Nr. 1 (nicht erfinderisch)	2	21,7	25,1	7
13	Mischung 1	2	21,5	24,3	7
Vgl.7	SifS Nr. 2 (nicht erfinderisch)	2	24,2	27,9	8
14	Mischung 2	2	20,8	25,9	7,5
Vgl.8	SifS Nr. 3 (nicht erfinderisch)	2	21,5	24,3	7
15	Mischung 3	2	21,2	23,7	8
Vgl.9	SifS Nr. 5 (nicht erfinderisch)	2	21,6	24,2	7,5
16	Mischung 5	2	21,2	23,6	8

5 Aus den Versuchen ist klar ersichtlich, dass die erfindungsgemäßen Mischungen bestehend aus Kohlenwasserstoff KWS, Si-freiem Surfactant SifS und optional Polyalkyl-Siloxan PAS zu verbesserten Isolationseigenschaften führen im Vergleich zu SifS allein.

Hierbei ist besonders hervorzuheben, dass bereits eine sehr geringe Zugabe an KWS und optional PAS zu messbaren Verbesserungen führt.

Patentansprüche:

1. Zusammensetzung zur Herstellung von Polyurethanschaum, umfassend zumindest eine Polyisocyanat-Komponente, eine Polyol-Komponente, optional einen Katalysator, der die Ausbildung einer Urethan- oder Isocyanurat-Bindung katalysiert, optional Treibmittel, wobei die Zusammensetzung zusätzlich Kohlenwasserstoffe KWS, welche bei Normaldruck Siedepunkte $>100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $>150^{\circ}\text{C}$ aufweisen, und Si-freies Surfactant umfasst.
5
2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenwasserstoffe KWS 10 bis 24 Kohlenstoff-Atome aufweisen, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Decen, Dodecen, Dodekan, Isododekan, Tetradekan, Tributen, Tributan, Tetrabuten, Tetrabutan, Alkylbenzolen mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen und Oxoölen.
10
3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Si-freie Surfactant bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% in Wasser die statische Oberflächenspannung dieser Surfactant-Wasser-Mischung bei einer Temperatur von 20°C auf kleiner 70 mN/m , bevorzugt auf kleiner 60 mN/m , noch bevorzugter auf kleiner 60 mN/m , noch bevorzugter auf kleiner 50 mN/m , besonders bevorzugt auf kleiner 40 mN/m herabsetzt.
15
20
4. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Si-freie Surfactant ein nichtionisches Tensid ist oder umfasst.
5. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Si-freie Surfactant ein Carbonsäurederivat, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Estern, Amiden, Imiden, Imidazolinen und Oxazolinen, und/oder eine Polyetherverbindung ist oder umfasst.
25
6. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenwasserstoffe KWS in Kombination mit Si-freiem Surfactant im Massenverhältnis von 1:5 bis 1:200 eingesetzt werden.
30
7. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich Polyalkyl-Siloxane umfasst, wobei die Polyalkyl-Siloxane vorzugsweise weniger als 20, noch bevorzugter weniger als 15, besonders bevorzugt weniger als 11 Si-Atome enthalten, und wobei die Polyalkyl-Siloxane in Bezug auf das Si-freie Surfactant vorzugsweise im Massenverhältnis von 1:4 bis 1:200 eingesetzt werden.
35
8. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Massenanteil der Gesamtmenge aus Kohlenwasserstoffen KWS, Si-freiem Surfactant und
40

optionalen Polyalkyl-Siloxanen bezogen auf 100 Massenteile Polyol-Komponente von 0,1 bis 10 pphp, bevorzugt von 0,5 bis 5 pphp und besonders bevorzugt von 1 bis 3 pphp beträgt.

- 5 9. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyalkyl-Siloxane der Formel 1 genügen:
- $$M_a D_b T_c Q_d \quad (\text{Formel 1})$$
- mit
- $$M = R^{11}R^{12}R^{13}SiO_{1/2}$$
- $$D = R^{14}R^{15}SiO_{2/2}$$
- 10 $T = R^{16}SiO_{3/2}$
- $$Q = SiO_{4/2}$$
- wobei
- R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} = gleiche oder verschiedene Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8, Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenwasserstoffreste ggf. mit Hetero-
- 15 atomen substituiert sind, oder aber H, insbesondere bevorzugt sind die Reste: Phenyl-, CH_3 -, CH_3CH_2 -, CH_2CH - $ClCH_2CH_2CH_2$ - sowie H-,
- und wobei
- $a = 2$ bis 6
- 20 $b = 0$ bis 8
- $c = 0$ bis 4
- $d = 0$ bis 2
- mit der Maßgabe, dass $a + b + c + d < 20$, bevorzugt < 15 insbesondere bevorzugt < 11 ist.
- 25 10. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass R^{16} unterschiedlich zu R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} ist, und/oder dass R^{11} , R^{12} und R^{13} unterschiedlich sind.
- 30 11. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaum, durch Umsetzung einer oder mehrerer Polyol-Komponenten mit einer oder mehreren Polyisocyanat-Komponenten, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen KWS, Si-freiem Surfactant und ggf. Polyalkyl-Siloxanen erfolgt, insbesondere unter Einsatz einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.
- 35 12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten Kohlenwasserstoffe KWS, Si-freies Surfactant sowie optionale Polyalkyl-Siloxane getrennt oder gemeinsam dem Reaktionsgemisch zur Herstellung des Polyurethanschaums zugeführt werden.
- 40

13. Verwendung einer Kombination aus Kohlenwasserstoffen KWS, Si-freiem Surfactant sowie optionalen Polyalkyl-Siloxanen zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen, vorzugsweise als Schaumstabilisator, bevorzugt zur Verbesserung der Isoliereigenschaften des Polyurethanschaumstoffs, insbesondere unter Einsatz einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.
- 5
14. Polyurethanschaumstoff, erhältlich durch das Verfahren nach Anspruch 11 oder 12.
15. Verwendung des Polyurethanschaumstoffs gemäß Anspruch 14 als Dämmplatten und/oder Isolationmittel, vorzugsweise für Kühlapparaturen.
- 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2023/061799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08J 9/00</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/08</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/16</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/83</i> (2006.01)i; <i>C08J 9/02</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/09</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/18</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/22</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/42</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/76</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; C08J		
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 Y	US 5104904 A (GLYNN KEITH T [US] ET AL) 14 April 1992 (1992-04-14) example 2; table 1	1,4-6,11-15 3,7-10
X	CN 101880452 A (SHENZHEN INST OF ADV TECH CAS) 10 November 2010 (2010-11-10) cited in the application embodiment 4	1,2,4,5,11-15
Y	US 4210726 A (HAMAMURA TADASHI [JP] ET AL) 01 July 1980 (1980-07-01) Claim 4	3
Y	US 2022041829 A1 (GLOS MARTIN [DE] ET AL) 10 February 2022 (2022-02-10) claims 1-8	7-10
<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 08 June 2023		Date of mailing of the international search report 16 June 2023
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 Jegou, Gwénaëlle Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2023/061799

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	5104904	A	14 April 1992	NONE	
CN	101880452	A	10 November 2010	NONE	
US	4210726	A	01 July 1980	JP S5430298 A	06 March 1979
				JP S5761284 B2	23 December 1982
				US 4210726 A	01 July 1980
US	2022041829	A1	10 February 2022	CA 3125572 A1	16 July 2020
				CN 113272353 A	17 August 2021
				EP 3677610 A1	08 July 2020
				ES 2898877 T3	09 March 2022
				JP 2022516371 A	25 February 2022
				KR 20210112351 A	14 September 2021
				PL 3677610 T3	31 January 2022
				US 2022041829 A1	10 February 2022
				WO 2020144004 A1	16 July 2020

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2023/061799

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
INV.	C08J9/00	C08G18/08	C08G18/16	C08G18/83	C08J9/02
	C08G18/09	C08G18/18	C08G18/22	C08G18/42	C08G18/76
ADD.					
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC					
B. RECHERCHIERTE GEBIETE					
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C08J					
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 5 104 904 A (GLYNN KEITH T [US] ET AL)				1, 4-6,
	14. April 1992 (1992-04-14)				11-15
Y	Beispiel 2; Tabelle 1				3, 7-10

X	CN 101 880 452 A (SHENZHEN INST OF ADV				1, 2, 4, 5,
	TECH CAS) 10. November 2010 (2010-11-10)				11-15
	in der Anmeldung erwähnt				
	embodiment 4				

Y	US 4 210 726 A (HAMAMURA TADASHI [JP] ET				3
	AL) 1. Juli 1980 (1980-07-01)				
	Anspruch 4				

Y	US 2022/041829 A1 (GLOS MARTIN [DE] ET AL)				7-10
	10. Februar 2022 (2022-02-10)				
	Ansprüche 1-8				

<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie					
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist			"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche			Absendedatum des internationalen Recherchenberichts		
8. Juni 2023			16/06/2023		
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 Jegou, Gwénaëlle		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2023/061799

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5104904	A	14-04-1992	KEINE

CN 101880452	A	10-11-2010	KEINE

US 4210726	A	01-07-1980	JP S5430298 A 06-03-1979
		JP S5761284 B2	23-12-1982
		US 4210726 A	01-07-1980

US 2022041829	A1	10-02-2022	CA 3125572 A1 16-07-2020
		CN 113272353 A	17-08-2021
		EP 3677610 A1	08-07-2020
		ES 2898877 T3	09-03-2022
		JP 2022516371 A	25-02-2022
		KR 20210112351 A	14-09-2021
		PL 3677610 T3	31-01-2022
		US 2022041829 A1	10-02-2022
		WO 2020144004 A1	16-07-2020
