

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-502843

(P2004-502843A)

(43) 公表日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 18/18
//(C08G 18/18
C08G 101:00)

F I

C O 8 G 18/18
 C O 8 G 18/18
 C O 8 G 101:00

テーマコード (参考)

4 J O 3 4

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 61 頁)

(21) 出願番号	特願2002-509395 (P2002-509395)	(71) 出願人	595123069
(86) (22) 出願日	平成13年7月4日 (2001.7.4)		ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ フト
(85) 翻訳文提出日	平成14年12月26日 (2002.12.26)		ドイツ連邦共和国 デー-67056 ル ートビヒシャフェン (番地なし)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/007638		
(87) 国際公開番号	W02002/004537	(74) 代理人	100100354
(87) 国際公開日	平成14年1月17日 (2002.1.17)		弁理士 江藤 聡明
(31) 優先権主張番号	100 33 120.3	(72) 発明者	クレイエンシュミット, マルティン
(32) 優先日	平成12年7月7日 (2000.7.7)		ドイツ、49393、ローネ、コルフエイ シュトラーセ、22
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(72) 発明者	マルツ, ハウケ
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR) , CN, JP, KR, US		ドイツ、49356、ディーブホルツ、ゴ ゲルシュトラーセ、36
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリイソシアネート重付加物の製造用の触媒

(57) 【要約】

触媒は、構造単位として、少なくとも1個の第三級アミノ基と、分解後に第三級アミノ基と錯体形成可能または第三級アミノ基をプロトン化可能である少なくとも1個の基とを含んでいる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

構造単位として少なくとも 1 個の第三級アミノ基と、分解後に第三級アミノ基とキレート形成可能であるか、または第三級アミノ基をプロトン化可能である少なくとも 1 個の基とを含む触媒。

【請求項 2】

分解が加水分解により行われる請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

イソシアネートと、イソシアネートに対して反応性の化合物との反応に触媒作用を及ぼす請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 4】

構造単位としての少なくとも 1 個の第三級アミノ基と、少なくとも 1 個の以下の構造単位：即ち、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、無水カルボン酸、ラクトン、スルトン、リン酸エステルおよび／またはホスホン酸エステルから選択される構造単位とを含む触媒。

【請求項 5】

少なくとも 1 個の、イソシアネートに対して反応性の基を有する請求項 1～4 のいずれかに記載の触媒。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載の触媒を使用することを特徴とするポリイソシアネート重付加物の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1～5 のいずれかに記載の触媒を使用することを特徴とする軟質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 8】

請求項 1～5 のいずれかに記載の触媒を含むポリイソシアネート重付加物。

【請求項 9】

請求項 1～5 のいずれかに記載の触媒を含む軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項 10】

請求項 1～5 のいずれかに記載の触媒をポリイソシアネート重付加物の製造に使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、構造単位として、少なくとも 1 個の第三級アミノ基と、分解後に、好ましくは加水分解後に、第三級アミノ基とキレート形成可能であるか、または第三級アミノ基をプロトン化可能である少なくとも 1 個の基とを含む触媒、及びかかる触媒の使用法に関する。更に本発明は、ポリイソシアネート重付加物、例えば軟質一体型の、半剛性の、剛性の、及び軟質の発泡体及び微孔質発泡体、好ましくは軟質ポリウレタンフォームを、特にマットレス、自動車または家具に利用する室内装飾材料またはカーペット、靴底及びステアリングホイール用に製造する方法、ならびにこの方法で得られる製品（生成物）に関する。

【0002】

ポリイソシアネートとイソシアネートに対して反応性の化合物とを、イソシアネートに対して反応性の物質とイソシアネート及び必要により発泡剤、添加剤および／または助剤との反応を促進する触媒の存在下で反応させることによるポリイソシアネート重付加物の製造方法は、一般に公知である。

【0003】

他のプラスチックの場合のように、ポリイソシアネート重付加物を熟成処理すると、時間の経過と共に性能特性を悪化させるのが一般的である。熟成の主要な影響は、例えば加水分解、光酸化及び熱酸化であり、これらによりポリマー鎖中の結合を切断する。ポリイソ

10

20

30

40

50

シアネート重付加物、例えばポリウレタンの場合（以下、PURと称する）、特に水分の作用と、十分大きく寄与する水分及び高温の組み合わせとにより、ウレタン及び尿素結合の加水分解による開裂がもたらされる。

【0004】

この開裂の徴候は、性能特性の重大な悪化によるものばかりでなく、これにより、芳香族第一級アミン、例えばトルエンジアミン（TDA）及びジアミノジフェニルメタン（MDA）、または脂肪族第一級アミン、例えばヘキサメチレンジアミンまたはイソホロンジアミンの形成がもたらされることにもよるものである。

【0005】

試験で見出されたように、アミンの形成は、多数のパラメータによる影響を受ける。特に、80℃の高温を高い大気湿度と組み合わせることにより、ウレタン及び尿素結合の加水分解による開裂がもたらされる。かかる条件は、種々の用途におけるポリウレタン材料に重要である。 10

【0006】

第一級アミンの形成に重大な影響を与える別のパラメータは、使用される触媒の種類及び量である。種々の実験で説明されたように、ポリウレタン系に含まれ且つウレタン化（urethanization）及び発泡反応に必要とされる触媒は、加水分解による開裂反応にも相当な触媒作用を及ぼす。従って、触媒の存在は、ウレタン及び尿素結合を加水分解する場合に極めて重要な前提条件である。更に、加水分解の有効性は、触媒の活性及び種類と、触媒が系に残るか、または触媒が材料から脱離可能であるかとに大きく依存していることを示すことが可能となった。特に、OH及びNH₂等の反応性官能基を有する第三級アミン触媒は、開裂反応の活性エネルギーを十分に低下させることによってアミンの形成を促進する。これらの官能基により、形成するPURネットワーク（網目構造）中に触媒を導入し、これにより得られた生成物には、臭気と霧煙（fogging）の課題が少ない利点がある。なぜなら、この触媒は、PUR最終生成物の製造後の拡散により脱離できないからである。同様のことが、開始剤分子としての第一級または第二級アミンを用いて製造されたため、触媒活性中心を有するポリオール含有調剤にも適用される。かかるポリオールは、近年、益々使用されてきている。かかる組成物を含み且つ所定の用途において特定の湿潤条件及び温暖条件に曝されるポリウレタン部品の場合、開裂生成物としての芳香族第一級アミンの形成を妨げるのは不可能である。導入可能ないかなる官能基を 20 30 30

含まないアミン触媒を含む発泡体の場合、この触媒は、一方で、最終生成物の製造後または発泡体の熟成中に短時間だけ脱離するのが一般的である。かかる発泡体の場合、湿潤条件及び温暖条件により、芳香族アミンの含有率が実質上低下する。

【0007】

結果として、冒頭で述べた課題が、導入可能な触媒を使用する場合に主として生じることになる。この触媒は、イソシアネートに対して反応性の少なくとも1種の基を有し、そしてイソシアネートとの反応に起因して、PUR中で共有結合する。結果として、霧煙性が改善される。なぜなら、触媒はPURから蒸発しないが、PUR中に残る触媒により、ウレタン基の開裂が増大するからである。

【0008】

しかるに、本発明の目的は、ポリイソシアネート重付加物であって、その製造後に、そのウレタン及び尿素結合の開裂が少なくなる傾向にあるポリイソシアネート重付加物を提供することにある。 40

【0009】

本発明者等は、上記目的が冒頭に記載された触媒により達成されることを見出した。

【0010】

従って、本発明は、特に構造単位として少なくとも1個（1種）の第三級アミノ基、好ましくは1～20個、特に好ましくは1～5個の第三級アミノ基、及び少なくとも1個（1種）、好ましくは1～60個、特に好ましくは1～10個の基（分解後、好ましくは加水分解後、第三級アミノ基と錯体形成可能であるか、または第三級アミノ基をプロトン化可 50

能である)を含む、イソシアネート、特にヒドロキシル基に対して反応性のある化合物と、イソシアネートとの反応を促進する触媒に関する。

【0011】

触媒の出発構造中の第三級アミンにより、この新規な触媒は、イソシアネートと、イソシアネートに対して反応性の化合物、通常は水含有化合物（少なくとも1種のヒドロキシル、チオールおよび／または第一級および／または第二級アミノ基を有する）との反応に触媒作用を及ぼして、ウレタンおよび／または尿素を形成する。驚くべきことに、出発構造の触媒作用は、少なくとも1種の追加的な加水分解性基により悪影響を及ぼされることはない。

【0012】

ポリイソシアネート重付加物の製造処理において、触媒がその触媒活性を示すことが可能となった後、新規な触媒は、次のポリイソシアネート重付加物の保存またはその使用中、特に湿潤および／または温暖条件下（ウレタン構造の開裂も促進する）にますます分解、特に加水分解する。触媒の分解により、触媒の第三級アミノ基と錯体形成可能であるか、または該アミノ基をプロトン化可能である少なくとも1種（1個）の基を形成する。第三級アミノ基の錯体形成および／またはプロトン化の結果、触媒活性中心がブロックされるので、触媒は失活される。なぜなら、冒頭で述べたように、この触媒活性中心は、ウレタン構造の開裂にも触媒作用を及ぼす、即ち、開裂回避の目的が新規触媒により達成されるからである。更に、新規な触媒には、触媒を失活させる化合物の添加が、ポリイソシアネート重付加物の製造中または製造後に不要であるという利点がある。なぜなら、この触媒は、例えば加水分解熟成中に触媒自体を失活させるからである。

10

20

【0013】

従って、この触媒は、製造中に触媒作用を及ぼす場合とポリイソシアネート重付加物、特にポリウレタンを安定化させる場合の両方におけるポリイソシアネート重付加物中で、例えば触媒活性中心のプロトン化によるアミン触媒のブロックによるウレタン及び尿素結合の開裂に使用されるのが好ましい。更に、ポリイソシアネート重付加物中の触媒の一部の形態には、例えばアミドを形成するために、ポリイソシアネート重付加物中のアミノ基との反応に使用可能なものもある。更に、この触媒は、熟成中、系の霧煙性に寄与しないイオン性の形態（塩）へ転化可能である。ポリイソシアネート重付加物からのアミンの拡散及びウレタン結合の、例えばポリイソシアネート重付加物に含まれるアミン触媒による開裂は、本発明により低減可能である。

30

【0014】

驚くべきことに、イソシアネートとの混合物としての、またはイソシアネートに対して反応性の化合物、例えばポリエーテルポリアルコールまたはポリエステルポリアルコール中における加水分解性基は、室温、即ち25℃で安定であることが見出された。ポリイソシアネート重付加物の製造に使用される新規な触媒は、実質上損傷を受けることなく製造処理に耐え且つ製造処理それ自体中に殆んど失活されないということも見出されていた。

【0015】

一般に、加水分解され得るものであり、そして加水分解後に第三級アミノ基と錯体形成可能または第三級アミノ基をプロトン化可能である少なくとも1種の基を有する基は、分解後に、第三級アミノ基または一般に第三級アミンと錯体形成可能またはこれをプロトン化可能である基として含まれても良い。例えば、エステルおよび／または酸の無水物、好ましくはカルボン酸エステル、スルホン酸エステル、無水カルボン酸、ラクトン、スルトン、リン酸エステルおよび／またはホスホン酸エステルは、かかる加水分解性基として適当である。触媒の分解後に遊離形態で含まれる酸基は、プロトン化または錯体形成可能であるので、触媒の第三級アミンを阻害可能である。例えばポリアミド（上述した物質、例えばカルボン酸エステルとのミカエル付加（Michael addition）に類似の反応で反応される）から製造されるポリマー類似触媒、または遊離アミノ基をこれに対応するポリマー類似ビニルカルボン酸エステルおよび／またはビニルカルボン酸の無水物と反応させる触媒も適当である。

40

50

【0016】

上述した基の他に、触媒は、イソシアネートに対して反応性の少なくとも1種の基、例えばヒドロキシル、チオールおよび／または第一級および／または第二級アミノ基、好ましくはヒドロキシルおよび／または第一級および／または第二級アミノ基、特に好ましくはヒドロキシル基を更に有していても良い。

【0017】

触媒活性の第三級アミンの合成は一般に公知であり、製造方法は、例えば、Houben Weyl, 第11/1巻及び第11/2巻に記載されている。例えば、第一級及び第二級アミンを、二重結合の位置に添加することによって、第三級アミンに転化可能である。従って、導入可能な触媒は、ナトリウムアリレート及び第二級アミンから調製可能である：例えば、ピペリジン及びナトリウムアリレートを反応させて、N-(3-ヒドロキシプロピル)ピペリジンを得て、更にこれをカルボン酸または無水カルボン酸または塩化カルボニルでエステル化可能である。

10

【0018】

新規な触媒の製造は、例えば、第一級および／または第二級アミンを、 α , β -不飽和カルボニル化合物、例えばメタクリル酸、イタコン酸、アクリル酸および／またはマレイン酸の無水物、エステルまたはポリエステルと反応させることによって、一般的に公知のミカエル付加に従い行われても良い。好適な出発物質の例は、カルボニル化合物としてのメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、フェニルアクリレート、メチルメタクリレート、ジメチルイタコネート、トリメチルアコニテート、トリエチルアコニテート、トリブチルアコニテート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、無水マレイン酸、ジメチルマレエート、ジアリルマレエート、ジブチルマレエート、ジエチルマレエート、ジエチルフマレート、ジメチルフマレートおよび／またはジブチルフマレート、ならびに第一級及び第二級アミンとしての、炭素原子数1~100個及び窒素原子数1~50個の第一級及び第二級の脂肪族または脂環式アミン、例えばモルホリン、N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)アミン、ピペリジン、N-メチルピペラジン、N-エチルピペラジン、N-プロピルピペラジン、ピロリジン、N-アミノエチルピペラジン、アミノプロピルイミダゾール、N-(2-アミノエチル)モルホリン、1,6-ジ(2-アミノエチル)ピペラジン、ヘキサヒドロトリアジン、好ましくはアミノ官能基の他に、更に1~5個のOH官能基を有しているアミン、例えば1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン及び1,3,5-トリ(2-ヒドロキシエチル)ヘキサヒドロトリアジンである。

20

30

【0019】

反応は、一般的に公知の方法（ミカエル付加に関して公知である）により行われ得る。

【0020】

新規な触媒は、アミンと失活化二重結合を有する他の化合物とを反応させることによって製造可能である。従って、アミンは、不飽和ニトリルにカップリング可能である。ニトリル基の加水分解後、エステル基に転化可能である。触媒は、第二級アミンとビニルホスホン酸エステルとの付加反応、例えばN-メチルピペラジンとジエチルビニルホスホネートとの反応によっても得られる。

40

【0021】

これらの化合物は、分解可能であり且つ分解後に錯体形成またはプロトン化作用を有する基を、これらの基が有する触媒活性中心と同数またはそれ以上少なくとも含むものであり、このような化合物が好ましい。

【0022】

新規な触媒への別の合成経路は、第一級及び第二級アミンをアルキレンオキシド、例えばエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドで反応させることである。このようにして形成されたヒドロキシアルキルアミンは、公知の方法で、カルボン酸エステル、塩化カルボニルまたは無水カルボン酸とエステル化され得る。

50

【0023】

新規な触媒は、ポリイソシアネート重付加物、好ましくはイソシアネートおよび／または尿素構造を有していても良いポリウレタン、特に好ましくは軟質ポリウレタンフォームの製造に関して一般的に公知の方法で使用されるのが好ましい。

【0024】

新規な触媒は、ポリイソシアネート重付加物の製造処理において、ポリイソシアネート重付加物の質量に対して、好ましくは0.01～15質量%、特に好ましくは0.05～10質量%、特に0.05～5質量%の量で使用される。新規な触媒は、100～5000g／モル、好ましくは100～3000g／モル、特に好ましくは100～2000g／モルの分子量を有している。

10

【0025】

ポリイソシアネートと、イソシアネートに対して反応性の化合物とを、イソシアネートに対して反応性の物質をイソシアネート及び必要により発泡剤、添加剤および／または助剤の反応を促進する触媒の存在下で反応させるのが一般的であるポリイソシアネート重付加物の製造法は、一般に公知である。例えば、緻密または多孔質の、例えば微孔質の、軟質の、半剛性の、または剛性のポリウレタンフォーム、熱可塑性ポリウレタンまたはポリウレタンエラストマーを、新規な触媒を用いる従来からの処理によりポリイソシアネート重付加物として製造可能である。含まれる触媒は、イソシアネートとイソシアネートに対して反応性の化合物とを、触媒、発泡剤及び必要により添加剤および／または助剤の存在下で反応させることによる、ポリウレタンエラストマーまたは発泡ポリイソシアネート重付加物、好ましくは軟質ポリウレタンフォーム（特に15～300kg／m³、好ましくは15～200kg／m³の密度を有する）、好ましくはマットレスおよび／または家具またはカーペット用の室内装飾材料、特に好ましくは病院用のマットレスまたは湿潤及び温暖条件に曝される軟質のPURフォーム製品の製造処理において使用されるのが好ましい。これらの製品、即ち、特に家具および／またはカーペット用の室内装飾材料またはマットレスは、洗浄又は消毒用の蒸気で益々処理されるので、その結果、本発明の利点は、特にこれらの製品の場合に特に明らかとなる。

20

【0026】

ポリイソシアネート重付加物の製造に従来から一般的な出発材料は、以下の実施例に示されている。

30

【0027】

イソシアネートとして、従来からの脂肪族、脂環式及びアリアル脂肪族及び好ましくは芳香族の有機イソシアネート、好ましくは多官能性イソシアネート、特に好ましくはジイソシアネートを使用しても良い。

【0028】

特定の例は、アルキレン基の炭素原子数4～12個のアルキレンジイソシアネート、例えばドデカン1, 12-ジイソシアネート、2-エチルテトラメチレン1, 4-ジイソシアネート、2-メチルペンタメチレン1, 5-ジイソシアネート、テトラメチレン1, 4-ジイソシアネート及び好ましくはヘキサメチレン1, 6-ジイソシアネート；脂環式ジイソシアネート、例えばシクロヘキサン1, 3-及び1, 4-ジイソシアネート及びこれら異性体の所望の混合物、1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン（イソホロンジイソシアネート）、ヘキサヒドロトルエン2, 4-及び2, 6-ジイソシアネート及び対応する異性体混合物、ジシクロヘキシルメタン4, 4'-、2, 2'-及び2, 4'-ジイソシアネート及び対応する異性体混合物；芳香族ジ-及びポリイソシアネート、例えばトルエン2, 4-及び2, 6-ジイソシアネート（TDI）及び対応する異性体混合物、ジフェニルメタン4, 4'-、2, 4'-及び2, 2'-ジイソシアネート（MDI）及び対応する異性体混合物、ナフタリン1, 5-ジイソシアネート（NDI）、ジフェニルメタン4, 4'-及び2, 4'-ジイソシアネートの混合物、NDIとジフェニルメタン4, 4'-および／または2, 4'-ジイソシアネートとの混合物、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトビフェニル（TOBI

40

50

）、T O B I とジフェニルメタン 4，4' - および／または 2，4' - ジイソシアネートとの混合物、ポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート、ジフェニルメタン 4，4' -、2，4' - 及び 2，2' - ジイソシアネートとポリフェニルポリメチレンポリイソシアネートとの混合物（粗 M D I）、ならびに粗 M D I とトルエンジイソシアネートとの混合物である。有機ジ-及びポリイソシアネートを、別個に、またはこれらの混合物の形態で使用可能である。

【0029】

多官能性の変性イソシアネート、即ち有機ジ-および／またはポリイソシアネートの化学反応により得られる生成物を屢々使用することもある。例としては、エステル、尿素、ビウレット、アロファネート、カルボジイミド、イソシアヌレート、ウレトジオンおよび／またはウレタン基を含むジ-および／またはポリイソシアネートが挙げられる。特定例としては、以下のものが適当である：有機、好ましくはウレタン基を含み且つ全質量に対する N C O 含有率 33.6～35.5 質量%、好ましくは 31～12 質量%の芳香族ポリイソシアネート、変性ジフェニルメタン 4，4' - ジイソシアネート、変性ジフェニルメタン 4，4' - 及び 2，4' - ジイソシアネートの混合物、変性 N D I、変性 T O B I、変性粗 M D I および／またはトルエン 2，4- または 2，6- ジイソシアネートであり、ジ-またはポリオキシアルキレングリコール（別個に、または混合物として使用されても良い）の例は、ジエチレン及びジプロピレングリコール、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン及びポリオキシプロピレンポリオキシエチレングリコール、トリオールおよび／またはテトラオールである。全質量に対して、N C O 含有率 25～35.5 質量%、好ましくは 21～14 質量%の N C O 含有プレポリマーは、例えば、ポリエステルポリオールおよび／または好ましくはポリエーテルポリオールならびにジフェニルメタン 4，4' - ジイソシアネート、ジフェニルメタン 2，4' - 及び 4，4' - ジイソシアネートの混合物、N D I、T O B I、N D I と M D I の異性体との混合物、トルエン 2，4- および／または 2，6- ジイソシアネートまたは粗 M D I から製造され、かかるプレポリマーが好ましい。更に、カルボジイミド基および／またはイソシアヌレート環を含み且つ全質量に対して、例えばジフェニルメタン 4，4' -、2，4' - および／または 2，2' - ジイソシアネート、N D I、H D I、T O B I および／またはトルエン 2，4- および／または 2，6- ジイソシアネートに対する N C O 含有率が 33.6～15 質量%、好ましくは 31～21 質量%の液体ポリイソシアネートも有用であるのが判明した。

10

20

30

【0030】

変性ポリイソシアネートは、必要により、これらを相互に、または未変性有機ポリイソシアネート、例えばジフェニルメタン 2，4' - または 4，4' - ジイソシアネート、N D I、T O B I、粗 M D I またはトルエン 2，4- および／または 2，6- ジイソシアネートと混合可能である。

【0031】

新規な混合物又は処理において使用されるのが好ましいイソシアネートは、ジフェニルメタン 4，4' -、2，4' - および／または 2，2' - ジイソシアネート、トルエン 2，4- および／または 2，6- ジイソシアネート、N D I、ヘキサメチレンジイソシアネートおよび／またはイソホロンジイソシアネートであり、その際、これらのイソシアネートを、所望の混合物及び上述した変性形態としての両方で使用可能である。

40

【0032】

イソシアネートに対して反応性であり且つ通常少なくとも 2 個の反応性水素原子、通常ヒドロキシルおよび／またはアミノ基を有し、そして使用され得るのが好ましい化合物は、2～8、好ましくは 2～6 の官能価、及び通常 60～10000 の分子量を有する化合物である。例えば、ポリエーテルポリアミンおよび／または好ましくは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリエステルアミド、ヒドロキシル含有ポリアセタール及びヒドロキシル含有脂肪族ポリカーボネートから選択されるポリオール、または上記ポリオールの少なくとも 2 種の混合物が有用であると判明した。公知の方法で製造可能であるポリエステルポリオールおよび／またはポリエーテル

50

ポリオールを使用するのが好ましい。

【0033】

ポリエステルポリオールは、2～4、特に2～3の官能価及び500～3000、好ましくは1200～3000、特に1800～2500の分子量を有するのが好ましい。

【0034】

ポリエーテルポリオールは、好ましくは2～6の官能価及び通常500～8000の分子量を有する。

【0035】

好適なポリエーテルポリオールの他の例は、ポリマー変性ポリエーテルポリオール、好ましくはグラフトポリエーテルポリオール、特に、スチレンおよび／またはアクリロニトリルを基礎とするポリエーテルポリオール（アクリロニトリル、スチレンまたは好ましくはスチレンとアクリロニトリルの混合物をその場で重合することにより製造可能である）である。

10

【0036】

ポリエーテルポリオールならびにポリエステルポリオールは、別個に、または混合物の状態で使用可能である。更に、これらは、グラフトポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオール及びヒドロキシル含有ポリエステルアミド、ポリアセタールおよび／またはポリカーボネートと混合させることも可能である。

【0037】

ポリオール成分として、高官能性ポリオール、特に、イソシアヌレート構造を有していても良い剛性ポリウレタンフォーム用の開始剤分子としての高官能性アルコール、糖類のアルコールおよび／またはサッカリドを基礎とするポリエーテルポリオール、ならびに開始剤分子としてのグリセロールおよび／またはトリメチロールプロパンおよび／またはグリコールを基礎とする二官能性および／または三官能性のポリエーテルポリオールおよび／またはポリエステルポリオールまたは軟質フォーム用にエステル化されるアルコールを使用する。ポリエーテルポリオールは、公知の技術によって製造される。ポリオールの製造に適当なアルキレンオキシドは、例えば、テトラヒドロフラン、1, 3-プロピレンオキシド、1, 2-及び2, 3-ブチレンオキシド、スチレンオキシドならびに好ましくはエチレンオキシド及び1, 2-プロピレンオキシドである。アルキレンオキシドは、別個に、あるいは連続してまたは混合物として使用され得る。好ましく使用されるアルキレンオキシドは、これにより、ポリオール中に第一級ヒドロキシル基がもたらされるアルキレンオキシドである。特に好ましく使用されるポリオールは、アルコキシ化の終了時にエチレンオキシドでアルコキシ化されることにより、第一級ヒドロキシル基を有するポリオールである。熱可塑性ポリウレタンを製造する場合、官能価が2～2.2であり且つ架橋剤を含んでいないポリオールを使用するのが好ましい。

20

30

【0038】

更に、イソシアネートに対して反応性の化合物として、連鎖延長剤および／または架橋剤を使用可能である。例えば、機械特性（例えば、これらの物質を用いて製造されるポリイソシアネート重付加物の硬度）を変更する場合、連鎖延長剤、架橋剤、または必要によりこれらの混合物を添加するのが有効な場合もある。連鎖延長剤および／または架橋剤として、水、ジオールおよび／またはトリオール（分子量60～500未満、好ましくは60～300）を使用しても良い。例えば、炭素原子数2～14個、好ましくは4～10個の脂肪族、脂環式および／またはアリアル脂肪族のジオール、例えばエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 10-デカンジオール、o-, m-及びp-ジヒドロキシシクロヘキサン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール及び好ましくは1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール及びビス（2-ヒドロキシエチル）ヒドロキノン、トリオール、例えば1, 2, 4-及び1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサン、グリセロール及びトリメチロールプロパン、ならびにエチレンオキシドおよび／または1, 2-プロピレンオキシド及びジオールおよび／またはトリオールを基礎とする低分子量のヒドロキシル含有ポリアルキレンオキシドは、開始剤分子として適当である。

40

50

【0039】

連鎖延長剤、架橋剤またはこれらの混合物を、ポリイソシアネート重付加物の製造に使用する場合、これらは、イソシアネートに対して反応性の化合物に対して、0～20質量%、好ましくは2～8質量%の量で使用されるのが好ましく、その際、熱可塑性ポリウレタンを架橋剤無しに製造するのが好ましい。

【0040】

新規な触媒の他に、従来から一般的な化合物を触媒として用いても良く、例えば有機アミン、例えばトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルブタンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサン-1, 6-ジアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ペンタメチルジプロピレントリアミン、ペンタメチルジエチルエントリアミン、3-メチル-6-ジメチルアミノ-3-アザペントール、ジメチルアミノプロピルアミン、1, 3-ビスジメチルアミノブタン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、N-エチルモルホリン、N-メチルモルホリン、N-シクロヘキシルモルホリン、2-ジメチルアミノエトキシエタノール、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ジメチルアミノ-N-メチルエタノールアミン、N-メチルイミダゾール、N-(3-アミノプロピル)イミダゾール、N-(3-アミノプロピル)-2-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシエチル)イミダゾール、N-ホルミル-N, N'-ジメチルブチレンジアミン、N-ジメチルアミノエチルモルホリン、3, 3'-ビスジメチルアミノジ-n-プロピルアミンおよび/または2, 2'-ジピペラジンジイソプロピルエーテル、ジメチルピペラジン、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミンおよび/またはトリス(N, N-ジメチルアミノプロピル)-s-ヘキサヒドロトリアジン、または少なくとも2種の上記アミンを含む混合物を用いても良く、その際に、例えばDE-A 2 8 1 2 2 5 6に記載されている高分子量の第三級アミンも可能である。

【0041】

更に、従来からの有機金属化合物をこのための触媒として使用しても良く、例えば有機カルボン酸のスズ(II)塩、例えばスズ(II)アセテート、スズ(II)オクタノエート、スズ(II)エチルヘキサノエート及びスズ(II)ラウレート等の有機スズ化合物、ならびに有機カルボン酸のジアルキルスズ(IV)塩、例えばジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート及びジオクチルスズジアセテートを使用するのが好ましい。好ましくは、第三級の脂肪族および/または脂環式アミンを混合物中に存在させても良く、特に好ましくはトリエチレンジアミン、ビス(ジメチルアミノエチル)エーテルまたは2-(2-ジメチルアミノエトキシ)エタノールを混合物中に存在させても良い。

【0042】

一般的に公知の発泡剤、例えば大気圧下で40～120℃の発泡点を有する物質、気体および/または固体の発泡剤および/または水を、必要により発泡剤として従来からの量で好ましくは発泡ポリウレタンを製造する場合に使用可能であり、例えば二酸化炭素、アルカンおよび/またはシクロアルカン、例えばイソブタン、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン及びシクロペンタン、エーテル、例えばジエチルエーテル、メチルイソブチルエーテル及びジメチルエーテル、窒素、酸素、ヘリウム、アルゴン、一酸化二窒素、ハロゲン化炭化水素および/または部分ハロゲン化炭化水素、例えばトリフルオロメタン、モノクロロトリフルオロエタン、ジフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、テトラフルオロエタンまたは少なくとも2種の例示されている発泡剤を含む混合物である。

【0043】

助剤および/または添加剤の例は、界面活性剤、フォーム安定化剤、気泡調節剤(cell regulator)、フィラー、染料、顔料、防炎加工剤、加水分解安定化剤、ならびに殺菌及び殺バクテリア物質である。

【0044】

通常、有機イソシアネートならびにイソシアネートに対して反応性であり且つ60～10000g／モルの分子量を有する化合物を、ポリイソシアネートにおけるNCO基の当量数（the number of equivalents）の、イソシアネートに対して反応性の化合物における反応性水素原子に合計に対する比が0.5：1～5：1の範囲、好ましくは0.5：1～3：1の範囲、特に好ましくは0.5：1～2：1の範囲、特に0.5：1～1.5：1の範囲となるような量で反応させる。

【0045】

ポリウレタンがイソシアヌレート基の一部を結合状態で少なくとも含む場合に有効であろう。この場合、ポリイソシアネートにおけるNCO基の、反応性水素原子の合計に対する比を1.5：1～60：1の範囲、好ましくは1.5：1～8：1の範囲となるように選択可能であるのが好ましい。

【0046】

ポリイソシアネート重付加物は、例えばワンショット法または公知のプレポリマー法により、例えば高圧または低圧技術を用い、開放式金型若しくは密閉式金型、反応押出器またはベルト装置において製造可能である。

【0047】

発泡ポリイソシアネート重付加物、例えば発泡ポリウレタンおよび／またはポリイソシアネートを新規な触媒混合物を用いて製造するのが好ましい。

【0048】

二成分法によりポリイソシアネート重付加物を製造して、イソシアネートに対して反応性の化合物と、必要により触媒、発泡剤および／または助剤および／または添加剤とをA成分中で組み合わせ、そしてイソシアネート及び触媒および／または発泡剤をB成分として使用するのが有効であると証明された。

【0049】

以下の実施例で、本発明を説明する。

【0050】

【実施例】

【実施例1】

1-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジン及びtert-ブチルアクリレートからの導入可能な触媒の合成：
還流冷却器、滴下漏斗（圧力平衡である）及び内部温度計を具備する500mlの四ツ口フラスコ中で、65.1gの1-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジンを75mlのメタノールに溶解させた。この溶液に、64.09gのtert-ブチルアクリレートを攪拌しながら60分で滴下した。60℃に加熱し、そしてこの温度で、2時間攪拌した。その後、混合物を室温に冷却した。生成物を、24時間放置した。その後、メタノール及び過剰のtert-ブチルアクリレートを減圧下に、ロータリーエバポレータを介して蒸留除去した。

【0051】

【実施例2】

1-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジン及びメチルアクリレートからの触媒の合成：
還流冷却器、滴下漏斗（圧力平衡である）及び内部温度計を具備する500mlの四ツ口フラスコ中で、80gの1-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジンを75mlのメタノールに溶解させた。この溶液に、52.9gのメチルアクリレートを攪拌しながら滴下した。60℃に加熱し、そしてこの温度で、2時間攪拌した。生成物を、24時間放置した。その後、メタノール及び過剰のメチルアクリレートを減圧下に、ロータリーエバポレータを介して蒸留除去した。

【0052】

【実施例3】

1-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジン及びジメチルマレエートからの触媒の合成：
還流冷却器、滴下漏斗（圧力平衡である）及び内部温度計を具備する500mlの四ツ口

フラスコ中で、65 g の 1- (2-ヒドロキシエチル) ピペラジンを 75 ml のメタノールに溶解させた。この溶液に、71.96 g のジメチルマレエートを攪拌しながら滴下した。約 50 % のジメチルマレエートを添加後、白っぽい沈殿が沈殿した。

【0053】

[実施例 4]

メチルアクリレート及びピペリジンからの触媒の合成：

還流冷却器、滴下漏斗（圧力平衡である）及び内部温度計を具備する 500 ml の四ツ口フラスコ中で、93.65 g のピペリジンを 75 ml のメタノールに溶解させた。この溶液に、75.76 g のメチルアクリレートを攪拌しながら滴下した。生成物を、24 時間放置した。その後、メタノール及び過剰のメチルアクリレートを減圧下に、ロータリーエバポレータを介して蒸留除去した。

10

【0054】

[実施例 5]

ジメチルマレエート及び N, N-ビス (3-ジメチルアミノプロピル) アミンからの触媒の合成：

還流冷却器、滴下漏斗（圧力平衡である）及び内部温度計を具備する 500 ml の四ツ口フラスコ中で、84.77 g の N, N-ビス (3-ジメチルアミノプロピル) アミンを 75 ml のメタノールに溶解させた。この溶液に、65.23 g のジメチルマレエートを攪拌しながら滴下した。その後、生成物を 60 °C に 2 時間加熱した。そして、室温で 24 時間攪拌した。その後、メタノールを減圧下に、ロータリーエバポレータを介して蒸留除去した。

20

【0055】

[実施例 6]

モルホリン及びメチルアクリレートからの触媒の合成：

還流冷却器、滴下漏斗（圧力平衡である）及び内部温度計を具備する 500 ml の四ツ口フラスコ中で、95.83 g のモルホリンを 150 ml のメタノールに溶解させた。この溶液に、86.09 g のメチルアクリレートを攪拌しながら滴下した。室温で攪拌した。その後、メタノール及び過剰のモルホリンを減圧下に、ビグローカラム (Vigreux column) を介して蒸留除去した。

30

【0056】

[実施例 7]

アミノプロピルイミダゾール及びメチルアクリレートからの触媒の合成：

還流冷却器、滴下漏斗（圧力平衡である）及び内部温度計を具備する 500 ml の四ツ口フラスコ中で、62.58 g のアミノプロピルイミダゾールを 75 ml のメタノールに溶解させた。この溶液に、107.6 g のメチルアクリレートを攪拌しながら滴下した。混合物を 48 時間放置した。その後、メタノール及び過剰のメチルアクリレートを減圧下に、ビグローカラムを介して蒸留除去した。

【0057】

[実施例 8]

メチルアクリレート及び N- (2-アミノエチル) モルホリンからの触媒の合成：

40

還流冷却器、滴下漏斗（圧力平衡である）及び内部温度計を具備する 500 ml の四ツ口フラスコ中で、65.1 g の N- (2-アミノエチル) モルホリンを 75 ml のメタノールに溶解させた。この溶液に、107.6 g のメチルアクリレートを攪拌しながら滴下した。混合物を 48 時間放置した。その後、メタノール及び過剰のメチルアクリレートを減圧下に、ビグローカラムを介して蒸留除去した。

【0058】

[実施例 9]

メチルアクリレート及び N, N-ビス (3-ジメチルアミノプロピル) アミンからの触媒の合成：

還流冷却器、滴下漏斗（圧力平衡である）及び内部温度計を具備する 500 ml の四ツ口

50

フラスコ中で、93.65 gのN,N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)アミンを75 mlのメタノールに溶解させた。この溶液に、47.33 gのメチルアクリレートを攪拌しながら滴下した。

【0059】

室温で24時間攪拌した。その後、メタノール及び過剰のメチルアクリレートを減圧下に、ロータリーエバポレータを介して蒸留除去した。

【0060】

[実施例10]

比較可能な軟質フォームの製造：

750 gのポリオール成分を、361 gのイソシアネート成分（インデックス90）と混合し、そして発泡材料を、50℃でサーモスタットにより調温されたアルミニウムの金型（40 cm×40 cm×10 cm）に移した。各成分は、以下の組成を有していた：

【0061】

ポリオール成分：

97質量部のルプラノール（登録商標）2090（Lupranol^R 2090）、分子量：6000、OH数：28（エラストグラン社（Elastogran GmbH）製）、

3質量部のルプラノール（登録商標）2047、分子量：4000、OH数：42（エラストグラン社製）、

3.31質量部の水、

0.6質量部の2-（2-ジメチルアミノエトキシ）エタノール、

0.5質量部のテゴスタブ（登録商標）B8631（Tegostab^R B8631）（ゴールドシュミット（Goldschmidt）社製）、

0.8質量部のアミノプロピルイミダゾール（BASF AG製）、

イソシアネート成分：

42部のルプラナト（登録商標）M20W（Lupranat^R M20W）（ポリマーのMDI、エラストグラン社製）と2,4'-及び4,4'-MDIの混合物（11部のルプラナト（登録商標）MEと47部のルプラナト（登録商標）MI、エラストグラン社製）との混合物。

【0062】

5分後、製造された軟質フォームを金型から取り除いた。この発泡体（フォーム）の性質及び反応パラメータ（同一の調剤及び同一の指標を有するカップフォーム（cup foam）について記録されたものである）を表1に示す。

【0063】

[実施例11]

実施例3より得られた触媒を用いる軟質フォームの製造：

750 gのポリオール成分を、360 gのイソシアネート成分（インデックス90）と混合し、そして発泡材料を、50℃でサーモスタットにより調温されたアルミニウムの金型（40 cm×40 cm×10 cm）に移した。各成分は、以下の組成を有していた：

ポリオール成分：

97質量部のルプラノール（登録商標）2090、分子量：6000、OH数：28（エラストグラン社製）、

3質量部のルプラノール（登録商標）2047、分子量：4000、OH数：42（エラストグラン社製）、

3.31質量部の水、

0.6質量部の2-（2-ジメチルアミノエトキシ）エタノール、

0.5質量部のテゴスタブ（登録商標）B8631（ゴールドシュミット社製）、

0.8質量部の実施例3より得られた触媒、

イソシアネート成分：

42部のルプラナト（登録商標）M20W（ポリマーのMDI、エラストグラン社製）と

2, 4'-及び4, 4'-MDIの混合物（11部のルプラナト（登録商標）MEと47部のルプラナト（登録商標）MI、エラストグラン社製）との混合物。

【0064】

5分後、製造された軟質フォームを金型から取り除いた。この発泡体の性質及び反応パラメータ（同一の調剤及び同一の指標を有するカップフォームについて記録されたものである）を表1において実施例10の発泡体のものと比較した。

【0065】

ポリウレタン材料が加水分解応力に曝される上述した特定の利用における条件をシミュレートして、芳香族アミンを測定可能な含有量で有する発泡体を得るために、湿潤及び温暖条件下での保存を行った。このために、それぞれの場合で、エッジ長さ3cmの立方体のサンプルを、条件調節チャンバー内において90℃及び90%の相対湿度の条件で72時間保存した。芳香族アミンの抽出を、ルンド大学（University of Lund）のスカルピン教授（Prof. Skarping）により開発された方法によって行った。このために、10mlの酢酸（w（質量）=1質量%）中において、発泡体を10回プレスした。酢酸を50mlの体積測定フラスコに移すと共に、発泡体のサンプルを圧縮した。この操作を2回繰り返し、その後、体積測定フラスコが酢酸（w=1質量%）を用いて標準となった。集めた抽出物のMDA含有量を、UV検出の毛管電気泳動により測定した（装置の種類：バイオフィォカス（Biofocus）3000、ピーク面積の測定及び内部標準としてのイミダゾールとの比較）。表1に示されるMDA含有量は、PURフォーム中における得られたMDAの絶対含有量に対応していた。

【0066】

【表1】

表1： 発泡体の特性及び反応パラメーター

	実施例10の 発泡体	実施例11の 発泡体
クリーム時間	14秒	14秒
ゲル化時間	85秒	110秒
立ち上り時間	127秒	155秒
自由発泡密度(Free-foamed density)	45.4 g/l	44.3 g/l
CS	3.7 %	4.9 %
湿潤及び温暖条件下で保存後のCS	11.6 %	7.3 %
Δ CS	7.9 %	2.4 %
RES	68 %	63 %
湿潤及び温暖条件下で保存後のRES	50%	57%
Δ RES	18%	6%
CR	6.0 kPa	5.8 kPa
湿潤及び温暖条件下で保存後のCR	4.2 kPa	5.0 kPa
Δ CR	1.8 kPa	0.8 kPa
4,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
2,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
湿潤及び温暖条件下で保存後の4,4'-MDA	554 ppm	100 ppm
湿潤及び温暖条件下で保存後の2,4'-MDA	828 ppm	208 ppm

表中で使用されている略語は、以下の通りである：

CS：ドイツ工業規格 EN ISO 1856 に準拠して測定される圧縮永久ひずみ、

R E S : ドイツ工業規格 5 3 5 7 3 に準拠して測定される弾性、

C R : 試験片に関して 4 0 % 圧縮条件でドイツ工業規格 E N I S O 3 3 8 6 に準拠して測定される耐圧縮性。

【0067】

表 1 のデータに示されるように、従来からの導入可能な触媒のアミノプロピルイミダゾールを用いる発泡反応と比較して、新規触媒により、発泡反応がほんの僅かにゆっくりとなるだけであった。機械特性 (C S、R E S、C R) も同様に、比較用の発泡体と比較された非熟成状態の新規触媒を用いた場合とわずかに異なっているだけであった。しかしながら、湿潤及び温暖条件下で保存後、これらの値に関して、比較用の発泡体の場合、本発明により製造され且つ機械値が殆んど変化しない発泡体の場合と比較して実質上低くなった。更に、湿潤及び温暖条件下での保存後、M D A の含有量は、新規な発泡体において、比較用の発泡体より実質上少なくなった。

10

【0068】

[実施例 12]

1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピペラジン及びジメチルイタコネートからの触媒の合成：還流冷却器、滴下漏斗 (圧力平衡である) 及び内部温度計を具備する 5 0 0 m l の四ツ口フラスコ中で、6 0 g の 1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピペラジンを 6 0 m l のメタノールに溶解させた。この溶液に、7 2 . 8 8 g のジメチルイタコネートを攪拌しながら滴下した。7 0 °C に加熱し、そしてこの温度で、還流下に 6 時間攪拌した。その後、メタノールを減圧下に、ロータリーエバポレータにより蒸留除去した。

20

【0069】

[実施例 13]

実施例 12 より得られた触媒を用いる軟質フォームの製造：

7 5 0 g のポリオール成分を、3 6 5 g のイソシアネート成分 (インデックス 9 0) と混合し、そして発泡材料を、5 0 °C でサーモスタットにより調温されたアルミニウムの金型 (4 0 c m × 4 0 c m × 1 0 c m) に移した。各成分は、以下の組成を有していた：

ポリオール成分：

9 7 質量部のルプラノール (登録商標) 2 0 9 0、分子量：6 0 0 0、O H 数：2 8 (エラストグラン社製)、

3 質量部のルプラノール (登録商標) 2 0 4 7、分子量：4 0 0 0、O H 数：4 2 (エラストグラン社製)、

30

3 . 3 1 質量部の水、

0 . 6 質量部の 2 - (2 - ジメチルアミノエトキシ) エタノール、

0 . 5 質量部のテゴスタブ (登録商標) B 8 6 3 1 (ゴールドシュミット社製)、

0 . 8 質量部の実施例 12 より得られた触媒、

イソシアネート成分：

4 2 部のルプラナト (登録商標) M 2 0 W (ポリマーの M D I、エラストグラン社製) と 2 , 4 ' - 及び 4 , 4 ' - M D I の混合物 (1 1 部のルプラナト (登録商標) M E と 4 7 部のルプラナト (登録商標) M I、エラストグラン社製) との混合物。

【0070】

40

5 分後、製造された軟質フォームを金型から取り除いた。この発泡体の性質及び反応パラメータ (同一の調剤及び同一の指標を有するカップフォームについて記録されたものである) を表 2 において実施例 10 の発泡体のものと比較した。

【0071】

ポリウレタン材料が加水分解応力に曝される上述した特定の利用における条件をシミュレートして、芳香族アミンを測定可能な含有量で有する発泡体を得るために、湿潤及び温暖条件下での保存ならびに実施例 11 に記載の発泡体サンプルの抽出を行った。集めた抽出物の M D A 含有量を、U V 検出の毛管電気泳動により測定した (装置の種類：バイオフォーカス 3 0 0 0、ピーク面積の測定及び内部標準としてのイミダゾールとの比較)。表 2 に示される M D A 含有量は、P U R フォーム中における得られた M D A の絶対含有量に対

50

応していた。

【0072】

【表2】

表2：発泡体の特性及び反応パラメーター

	実施例10の 発泡体	実施例13の 発泡体
クリーム時間	14秒	16秒
ゲル化時間	85秒	95秒
立ち上り時間	127秒	167秒
自由発泡密度 (Free-foamed density)	45.4 g/l	42.5 g/l
CS	3.7 %	4.6 %
湿潤及び温暖条件下で保存後のCS	11.6 %	7.6 %
Δ CS	7.9 %	3.0 %
RES	68 %	65 %
湿潤及び温暖条件下で保存後のRES	50 %	61 %
Δ RES	18 %	4 %
CR	6.0 kPa	7.7 kPa
湿潤及び温暖条件下で保存後のCR	4.2 kPa	6.8 kPa
Δ CR	1.8 kPa	0.9 kPa
霧煙性	0.22 mg	0.29 mg
4,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
2,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
湿潤及び温暖条件下で保存後の4,4'-MDA	554 ppm	62 ppm
湿潤及び温暖条件下で保存後の2,4'-MDA	828 ppm	147 ppm

表中で使用されている略語は、以下の通りである：

CS：ドイツ工業規格 EN ISO 1856 に準拠して測定される圧縮永久ひずみ、

RES：ドイツ工業規格 53573 に準拠して測定される弾性、

CR：試験片に関して40%圧縮条件でドイツ工業規格 EN ISO 3386 に準拠して測定される耐圧縮性。

【0073】

表2のデータに示されるように、新規触媒により、従来からの導入可能な触媒のアミノプロピルイミダゾールを用いる発泡反応と比較して、発泡反応がほんの僅かにゆっくりとなるだけであった。機械特性（CS、RES、CR）も同様に、比較用の発泡体と比較された非熟成状態の新規触媒を用いた場合とわずかに異なっているだけであった。しかしながら、湿潤及び温暖条件下で保存後、これらの値に関して、比較用の発泡体の場合、本発明により製造され且つ機械値が殆んど変化しない発泡体の場合と比較して実質上低くなった。更に、湿潤及び温暖条件下での保存後、MDAの含有量は、新規な発泡体において、比較用の発泡体より実質上少なくなった。

【0074】

〔実施例14〕

1-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジン及びジブチルマレエートからの触媒の合成：

還流冷却器、滴下漏斗（圧力平衡である）及び内部温度計を具備する500mlの四ツ口フラスコ中で、40gの1-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジンを40mlのメタノールに溶解させた。この溶液に、70.14gのジブチルマレエートを攪拌しながら滴下し

たが、その際、温度を約 35℃で保持した。反応混合物を 24 時間放置した。その後、メタノールを減圧下に、ロータリーエバポレータにより蒸留除去した。

【0075】

〔実施例 15〕

実施例 14 より得られた触媒を用いる軟質フォームの製造：

750 g のポリオール成分を、365 g のイソシアネート成分（インデックス 90）と混合し、そして発泡材料を、50℃でサーモスタットにより調温されたアルミニウムの金型（40 cm×40 cm×10 cm）に移した。各成分は、以下の組成を有していた：

ポリオール成分：

97 質量部のルプラノール（登録商標）2090、分子量：6000、OH 数：28（エラストグラン社製）、

3 質量部のルプラノール（登録商標）2047、分子量：4000、OH 数：42（エラストグラン社製）、

3.31 質量部の水、

0.6 質量部の 2-（2-ジメチルアミノエトキシ）エタノール、

0.5 質量部のテゴスタブ（登録商標）B8631（ゴールドシュミット社製）、

0.8 質量部の実施例 14 より得られた触媒、

イソシアネート成分：

42 部のルプラナト（登録商標）M20W（ポリマーのMDI、エラストグラン社製）と

2, 4'-及び 4, 4'-MDI の混合物（11 部のルプラナト（登録商標）ME と 47 部のルプラナト（登録商標）MI、エラストグラン社製）との混合物。

【0076】

5 分後、製造された軟質フォームを金型から取り除いた。この発泡体の性質及び反応パラメータ（同一の調剤及び同一の指標を有するカップフォームについて記録されたものである）を表 3 において実施例 10 の発泡体のものと比較した。

【0077】

ポリウレタン材料が加水分解応力に曝される上述した特定の利用における条件をシミュレートして、芳香族アミンを測定可能な含有量で有する発泡体を得るために、湿潤及び温暖条件下での保存ならびに実施例 11 に記載の発泡体サンプルの抽出を行った。集めた抽出物のMDA含有量を、UV検出の毛管電気泳動により測定した（装置の種類：バイオフォーカス 3000、ピーク面積の測定及び内部標準としてのイミダゾールとの比較）。表 3 に示されるMDA含有量は、PURフォーム中における得られたMDAの絶対含有量に対応していた。

【0078】

【表 3】

10

20

30

表 3： 発泡体の特性及び反応パラメーター

	実施例10の 発泡体	実施例15の 発泡体
クリーム時間	14秒	21秒
ゲル化時間	85秒	100秒
立ち上り時間	127秒	165秒
自由発泡密度 (Free-foamed density)	45.4 g/l	43.1 g/l
CS	3.7 %	4.6 %
湿潤及び温暖条件下で保存後のCS	11.6 %	8.4 %
Δ CS	7.9 %	3.8 %
RES	68 %	62 %
湿潤及び温暖条件下で保存後のRES	50 %	56 %
Δ RES	18 %	6 %
CR	6.0 kPa	6.3 kPa
湿潤及び温暖条件下で保存後のCR	4.2 kPa	4.9 kPa
Δ CR	1.8 kPa	1.4 kPa
霧煙性	0.22 mg	0.25 mg
4,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
2,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
湿潤及び温暖条件下で保存後の4,4'-MDA	554 ppm	214 ppm
湿潤及び温暖条件下で保存後の2,4'-MDA	828 ppm	401 ppm

10

20

表中で使用されている略語は、以下の通りである：

CS：ドイツ工業規格 EN ISO 1856 に準拠して測定される圧縮永久ひずみ、

RES：ドイツ工業規格 53573 に準拠して測定される弾性、

CR：試験片に関して40%圧縮条件でドイツ工業規格 EN ISO 3386 に準拠して測定される耐圧縮性。

30

【0079】

表3のデータに示されるように、新規触媒により、従来からの導入可能な触媒のアミノプロピルイミダゾールを用いる発泡反応と比較して、発泡反応がほんの僅かにゆっくりとなるだけであった。機械特性（CS、RES、CR）も同様に、比較用の発泡体と比較された非熟成状態の新規触媒を用いた場合とわずかに異なっているだけであった。しかしながら、湿潤及び温暖条件下で保存後、これらの値に関して、比較用の発泡体の場合、本発明により製造され且つ機械値が殆んど変化しない発泡体の場合と比較して実質上低くなった。更に、湿潤及び温暖条件下での保存後、MDAの含有量は、新規な発泡体において、比較用の発泡体より実質上少なくなった。

40

【0080】

[実施例16]

1-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジン及びジエチルマレエートからの触媒の合成：還流冷却器、滴下漏斗（圧力平衡である）及び内部温度計を具備する500mlの四ツ口フラスコ中で、30gの1-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジンを30mlのメタノールに溶解させた。この溶液に、39.68gのジエチルマレエートを攪拌しながら滴下したが、その際、温度を約35℃で保持した。反応混合物を24時間放置した。その後、メタノールを減圧下に、ロータリーエバポレータにより蒸留除去し、生成物が晶出した。

【0081】

50

〔実施例 17〕

実施例 16 より得られた触媒を用いる軟質フォームの製造：

750 g のポリオール成分を、365 g のイソシアネート成分（インデックス 90）と混合し、そして発泡材料を、50℃でサーモスタットにより調温されたアルミニウムの金型（40 cm×40 cm×10 cm）に移した。各成分は、以下の組成を有していた：

ポリオール成分：

97 質量部のルプラノール（登録商標）2090、分子量：6000、OH 数：28（エラストグラン社製）、

3 質量部のルプラノール（登録商標）2047、分子量：4000、OH 数：42（エラストグラン社製）、

3.31 質量部の水、

0.6 質量部の 2-（2-ジメチルアミノエトキシ）エタノール、

0.5 質量部のテゴスタブ（登録商標）B8631（ゴールドシュミット社製）、

0.8 質量部の実施例 16 より得られた触媒、

イソシアネート成分：

42 部のルプラナト（登録商標）M20W（ポリマーのMDI、エラストグラン社製）と 2,4'-及び 4,4'-MDI の混合物（11 部のルプラナト（登録商標）ME と 47 部のルプラナト（登録商標）MI、エラストグラン社製）との混合物。

【0082】

5 分後、製造された軟質フォームを金型から取り除いた。この発泡体の性質及び反応パラメータ（同一の調剤及び同一の指標を有するカップフォームについて記録されたものである）を表 4 において実施例 10 の発泡体のものと比較した。

【0083】

ポリウレタン材料が加水分解応力に曝される上述した特定の利用における条件をシミュレートして、芳香族アミンを測定可能な含有量で有する発泡体を得るために、湿潤及び温暖条件下での保存ならびに実施例 11 に記載の発泡体サンプルの抽出を行った。集めた抽出物のMDA含有量を、UV検出の毛管電気泳動により測定した（装置の種類：バイオフィーカス3000、ピーク面積の測定及び内部標準としてのイミダゾールとの比較）。表 4 に示されるMDA含有量は、PURフォーム中における得られたMDAの絶対含有量に対応していた。

【0084】

【表 4】

10

20

30

表 4： 発泡体の特性及び反応パラメーター

	実施例10の 発泡体	実施例17の 発泡体
クリーム時間	14秒	21秒
ゲル化時間	85秒	101秒
立ち上り時間	127秒	163秒
自由発泡密度(Free-foamed density)	45.4 g/l	44.3 g/l
CS	3.7 %	4.4 %
湿潤及び温暖条件下で保存後のCS	11.6 %	8.4 %
Δ CS	7.9 %	4 %
RES	68 %	66 %
湿潤及び温暖条件下で保存後のRES	50 %	57 %
Δ RES	18 %	9 %
CR	6.0 kPa	6.3 kPa
湿潤及び温暖条件下で保存後のCR	4.2 kPa	5.0 kPa
Δ CR	1.8 kPa	1.3 kPa
霧煙性	0.22 mg	0.20 mg
4,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
2,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
湿潤及び温暖条件下で保存後の4,4'-MDA	554 ppm	151 ppm
湿潤及び温暖条件下で保存後の2,4'-MDA	828 ppm	299 ppm

10

20

表中で使用されている略語は、以下の通りである：

CS：ドイツ工業規格 EN ISO 1856 に準拠して測定される圧縮永久ひずみ、

RES：ドイツ工業規格 53573 に準拠して測定される弾性、

CR：試験片に関して40%圧縮条件でドイツ工業規格 EN ISO 3386 に準拠して測定される耐圧縮性。

30

【0085】

表4のデータに示されるように、新規触媒により、従来からの導入可能な触媒のアミノプロピルイミダゾールを用いる発泡反応と比較して、発泡反応がほんの僅かにゆっくりとなるだけであった。機械特性(CS、RES、CR)も同様に、比較用の発泡体と比較された非熟成状態の新規触媒を用いた場合とわずかに異なっているだけであった。しかしながら、湿潤及び温暖条件下で保存後、これらの値に関して、比較用の発泡体の場合、本発明により製造され且つ機械値が殆んど変化しない発泡体の場合と比較して実質上低くなった。更に、湿潤及び温暖条件下での保存後、MDAの含有量は、新規な発泡体において、比較用の発泡体より実質上少なくなった。

40

【0086】

[実施例18]

アミノプロピルイミダゾールの他に実施例12より得られた触媒を用いる軟質フォームの製造：

750gのポリオール成分を、363gのイソシアネート成分(インデックス90)と混合し、そして発泡材料を、50℃でサーモスタットにより調温されたアルミニウムの金型(40cm×40cm×10cm)に移した。各成分は、以下の組成を有していた：

ポリオール成分：

97質量部のルプラノール(登録商標)2090、分子量：6000、OH数：28(エ

50

ラストグラン社製)、

3質量部のルプラノール(登録商標)2047、分子量:4000、OH数:42(エラストグラン社製)、

3.31質量部の水、

0.6質量部の2-(2-ジメチルアミノエトキシ)エタノール、

0.5質量部のテゴスタブ(登録商標)B8631(ゴールドシュミット社製)、

0.8質量部のアミノプロピルイミダゾール(BASF AG製)、

0.8質量部の実施例12より得られた触媒、

イソシアネート成分:

42部のルプラナト(登録商標)M20W(ポリマーのMDI、エラストグラ
ン社製)と2,4'-及び4,4'-MDIの混合物(11部のルプラナト(登録商標)
MEと47部のルプラナト(登録商標)MI、エラストグラン社製)との混合物。

10

【0087】

5分後、製造された軟質フォームを金型から取り除いた。この発泡体の性質及び反応パラメータ(同一の調剤及び同一の指標を有するカップフォームについて記録されたものである)を表5において実施例10の発泡体のものと比較した。

【0088】

ポリウレタン材料が加水分解応力に曝される上述した特定の利用における条件をシミュレートして、芳香族アミンを測定可能な含有量で有する発泡体を得るために、湿潤及び温暖条件下での保存ならびに実施例11に記載の発泡体サンプルの抽出を行った。集めた抽出物のMDA含有量を、UV検出の毛管電気泳動により測定した(装置の種類:バイオフォーカス3000、ピーク面積の測定及び内部標準としてのイミダゾールとの比較)。表5に示されるMDA含有量は、PURフォーム中における得られたMDAの絶対含有量に対応していた。

20

【0089】

【表5】

表 5 : 発泡体の特性及び反応パラメーター

	実施例10の 発泡体	実施例10の 発泡体
クリーム時間	14秒	13秒
ゲル化時間	85秒	74秒
立ち上り時間	127秒	122秒
自由発泡密度(Free-foamed density)	45.4 g/l	43.0 g/l
CS	3.7 %	3.8 %
湿潤及び温暖条件下で保存後のCS	11.6 %	6.7 %
Δ CS	7.9 %	2.9 %
RES	68 %	67 %
湿潤及び温暖条件下で保存後のRES	50 %	59 %
Δ RES	18 %	8 %
CR	6.0 kPa	5.8 kPa
湿潤及び温暖条件下で保存後のCR	4.2 kPa	5.0 kPa
Δ CR	1.8 kPa	0.8 kPa
霧煙性	0.22 mg	0.19 mg
4,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
2,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
湿潤及び温暖条件下で保存後の4,4'-MDA	554 ppm	122 ppm
湿潤及び温暖条件下で保存後の2,4'-MDA	828 ppm	264 ppm

10

20

表中で使用されている略語は、以下の通りである：

CS：ドイツ工業規格 EN ISO 1856 に準拠して測定される圧縮永久ひずみ、

RES：ドイツ工業規格 53573 に準拠して測定される弾性、

CR：試験片に関して40%圧縮条件でドイツ工業規格 EN ISO 3386 に準拠して測定される耐圧縮性。

30

【0090】

表5のデータに示されるように、ポリウレタン系の反応速度は、新規触媒を他の触媒と組み合わせることにより、新規な触媒を単独で用いた場合と比較して（実施例13、参照）増大可能であった。機械特性（CS、RES、CR）も同様に、新規な触媒を用いない比較用の発泡体と比較された非熟成状態の新規触媒を用いた場合とわずかに異なっているだけであった。しかしながら、湿潤及び温暖条件下で保存後、これらの値に関して、比較用の発泡体の場合、本発明により製造され且つ機械値が殆んど変化しない発泡体の場合と比較して実質上低くなった。更に、湿潤及び温暖条件下での保存後、MDAの含有量は、新規な発泡体において、比較用の発泡体より実質上少なくなった。この実施例では、新規な触媒を他の触媒と組み合わせると、機械特性を改良すること及び湿潤及び温暖条件下での保存後における芳香族アミンの形成を低減させるための添加剤として有利に用いることが可能であることを示していた。

40

【0091】

〔実施例19〕

実施例16より得られた触媒に関する触媒活性：

実施例16より得られた触媒の触媒活性を評価可能とするために、触媒を使用しないか、またはこの触媒だけを用いて発泡実験を行った。

【0092】

50

触媒を添加しない比較実験：

100 g のポリオール成分を、容量が 1.1 L (リットル) のポリエチレンバケツ中で 48.5 g のイソシアネート成分 (インデックス 90) と混合した。各成分は、以下の組成を有していた：

ポリオール成分：

97 質量部のルプラノール (登録商標) 2090、分子量：6000、OH 数：28 (エラストグラン社製)、

3 質量部のルプラノール (登録商標) 2047、分子量：4000、OH 数：42 (エラストグラン社製)、

3.31 質量部の水、

0.5 質量部のテゴスタブ (登録商標) B8631 (ゴールドシュミット社製)、

イソシアネート成分：

42 部のルプラナト (登録商標) M20W (ポリマーの MDI、エラストグラン社製) と 2, 4'-及び 4, 4'-MDI の混合物 (11 部のルプラナト (登録商標) ME と 47 部のルプラナト (登録商標) MI、エラストグラン社製) との混合物。

【0093】

60 秒 (クリーム時間) 後に、反応材料を発泡させたが、その後に完全に崩壊 (気泡崩壊) したので、使用可能な軟質ポリウレタンフォームが得られなかった。崩壊材料のゲル化時間は、660 秒であった。

【0094】

実施例 16 より得られた新規な触媒を用いる実験：

100 g のポリオール成分を、容量が 1.1 L のポリエチレンバケツ中で 48.1 g のイソシアネート成分 (インデックス 90) と混合した。各成分は、以下の組成を有していた：

ポリオール成分：

97 質量部のルプラノール (登録商標) 2090、分子量：6000、OH 数：28 (エラストグラン社製)、

3 質量部のルプラノール (登録商標) 2047、分子量：4000、OH 数：42 (エラストグラン社製)、

3.31 質量部の水、

0.5 質量部のテゴスタブ (登録商標) B8631 (ゴールドシュミット社製)、

4 質量部の実施例 16 より得られた触媒、

イソシアネート成分：

42 部のルプラナト (登録商標) M20W (ポリマーの MDI、エラストグラン社製) と 2, 4'-及び 4, 4'-MDI の混合物 (11 部のルプラナト (登録商標) ME と 47 部のルプラナト (登録商標) MI、エラストグラン社製) との混合物。

【0095】

29 秒 (クリーム時間) 後に、反応材料を発泡させて、安定な軟質ポリウレタンフォームを形成した。発泡体のゲル化時間は、220 秒であった。

【0096】

この実験では、実施例 16 より得られた新規な触媒が、この触媒を用いない場合に不可能であった安定な発泡体入手するのに十分な触媒活性を有していることを示していた。

10

20

30

40

【国際公開パンフレット】

(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
17. Januar 2002 (17.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/04537 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C08G 18/18, 17, 49152 Bad-Essen (DE); FLUG, Thomas (DE/DE);
18/20 Pastorenkamp 2, 49419 Wagenfeld (DE); FRERICKS,
Ausgar (DE/DE); Rittenbrocker Str. 1, 49078 Osnabrück
(DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/07638
- (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Juli 2001 (04.07.2001)
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT, 67056 Ludwigshafen (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, US.
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BL, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, JI, MC,
NL, PT, SE, TR).
- (30) Angaben zur Priorität: 100 43 120.3 7. Juli 2000 (07.07.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE);
67056 Ludwigshafen (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Forschungsbericht
vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen
- (72) Erfinder: und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KREYENSCHMIDT, Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes: on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.
- Martin (DE/DE), Corveystrasse 22, 49393 Lohne (DE);
MALZ, Hauke (DE/DE); Gogelstr. 36, 49356 Diepholz
(DE); RODEWALD, Dieter (DE/DE); Kneitsstein



WO 02/04537 A1

(54) Title: CATALYSTS, ESPECIALLY FOR PRODUCING POLYISOCYANATE POLYADDITION PRODUCTS

(54) Bezeichnung: KATALYSATOREN, INSBESONDERE ZUR HERSTELLUNG VON POLYISOCYANAT-POLYADDITI-
ONSPRODUKTEN

(57) Abstract: The invention relates to catalysts containing the following structural units: at least one tertiary amino group and at
least one group which can complex or protonate the amino groups after disintegration.

(57) Zusammenfassung: Katalysatoren enthaltend als strukturelle Einheiten mindestens eine tertiäre Aminogruppe sowie mindes-
tens eine Gruppe, die nach ihrer Zersetzung die tertiäre Aminogruppe komplexieren oder protonieren kann.

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

Katalysatoren, insbesondere zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten

5 Beschreibung

- Die Erfindung bezieht sich auf Katalysatoren enthaltend als strukturelle Einheiten mindestens eine tertiäre Aminogruppe sowie mindestens eine Gruppe, die nach ihrer Zersetzung, bevorzugt
- 10 ihrer Hydrolyse, das tertiäre Amin komplexieren oder protonieren kann sowie die Verwendung derartiger Katalysatoren. Des weiteren betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, beispielsweise Weichintegral-, Halbhart-, Hart- und Weichschaumstoffen sowie mikrozellulären
- 15 Schäumen, bevorzugt Polyurethanweichschaumstoffen, insbesondere für Matratzen, Polsterungen oder Teppiche für Automobil- oder Möbelanwendungen, Schuhsohlen, Lenkräder und derart erhältliche Produkte.
- 20 Die Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Anwesenheit von Katalysatoren, die die Reaktion der gegenüber Isocyanaten reaktiven Stoffe mit Isocyanaten beschleunigen und gegebenenfalls Treibmitteln, Zusatzstoffen,
- 25 und/oder Hilfsmitteln ist allgemein bekannt.

- Wie auch andere Kunststoffe sind Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Alterungsprozessen unterworfen, die im allgemeinen mit zunehmender Zeit zu einer Verschlechterung der Gebrauchseigen-
- 30 schaften führen. Wesentliche Alterungseinflüsse sind beispielsweise Hydrolyse, Photooxidation und Thermooxidation, die zu Bindungsbrüchen in den Polymerketten führen. Bei Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, beispielsweise Polyurethanen, im Folgenden auch als PUR bezeichnet, hat speziell die Einwirkung von
- 35 Feuchtigkeit und noch verstärkt die Kombination von Feuchtigkeit und erhöhter Temperatur eine hydrolytische Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen zur Folge.

- Diese Spaltung äußert sich nicht nur in einer signifikanten Ver-
- 40 schlechterung der Gebrauchseigenschaften, sondern führt auch zur Bildung von primären aromatischen Aminen wie z.B. Toluylendiamin (TDA) und Diaminodiphenylmethan (MDA) oder primären aliphatischen Aminen wie beispielsweise Hexamethyldiamin oder Isophorondiamin.

45

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

2

Wie in Versuchen festgestellt wurde, wird die Aminbildung von einer Reihe von Parametern beeinflusst. Insbesondere hohe Temperaturen ab 80°C in Kombination mit hoher Luftfeuchtigkeit führen zur hydrolytischen Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen. Derartige Bedingungen sind für den Werkstoff Polyurethan in diversen Anwendungsgebieten von Bedeutung.

- Ein weiterer Parameter, der die Bildung primärer Amine signifikant beeinflusst, ist die Art und Menge der verwendeten Katalysatoren. Wie in diversen Experimenten nachgewiesen werden konnte, katalysieren die in Polyurethansystemen enthaltenen, für die Urethanisierungs- und Treibreaktion notwendigen Katalysatoren, in erheblichem Maße auch die hydrolytische Rückspaltungsreaktion. Die Anwesenheit von Katalysatoren ist somit eine ganz entscheidende Voraussetzung für die Hydrolyse der Urethan- und Harnstoffbindungen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß die Effizienz der Hydrolyse in hohem Maße von der Aktivität und der Art des Katalysators abhängt, sowie der Tatsache, ob der Katalysator im System verbleibt oder aus dem Material herausmigrieren kann. Insbesondere tertiäre Aminkatalysatoren mit reaktionsfähigen funktionellen Gruppen wie OH- und NH₂ beschleunigen die Aminbildung durch Absenkung der Aktivierungsenergie für die Spaltreaktion erheblich. Die funktionellen Gruppen bewirken den Einbau der Katalysatoren in das entstehende PUR-Netzwerk, und die damit hergestellten Produkte weisen den Vorteil geringerer Geruchs- und Foggingproblematik auf, da die Katalysatoren nach der Fertigstellung des PUR-Produktes nicht durch Diffusion entweichen können. Dasselbe gilt für Rezepturen mit Polyolen, die mit primären oder sekundären Aminen als Startmoleküle hergestellt wurden und somit katalytisch aktive Zentren besitzen. Derartige Polyole kommen in jüngster Zeit vermehrt zum Einsatz. Bei Polyurethanteilen mit solchen Bestandteilen, die als Spezialanwendungen besonderen feucht-warmen Bedingungen ausgesetzt sind, kann die Bildung von primären aromatischen Aminen als Spaltprodukte nicht ausgeschlossen werden. Bei Schaumstoffen mit Aminkatalysatoren, die keine einbaufähigen funktionellen Gruppen enthalten, entweichen diese Katalysatoren dagegen in der Regel bereits kurze Zeit nach der Fertigstellung, bzw. bei der Alterung des Schaumstoffes. Bei solchen Schaumstoffen führen feucht-warme Bedingungen zu wesentlich geringeren Gehalten an aromatischen Aminen.

- Die eingangs dargestellte Problematik tritt folglich verstärkt beim Einsatz von einbaufähigen Katalysatoren auf. Diese Katalysatoren weisen mindestens eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe auf und werden aufgrund der Reaktion mit den Isocyanaten kovalent im PUR gebunden. Dadurch wird das Foggingverhalten ver-

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

3

bessert, da der Katalysator nicht aus dem PUR ausdünstet, allerdings führt das Verbleiben in PUR zu einer verstärkten Rückspaltung der Urethangruppen.

5 Aufgabe der Erfindung war es, Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, zu entwickeln, die nach ihrer Herstellung eine geringere Tendenz zur Spaltung ihrer Urethan- und Harnstoffbindungen aufweisen.

10 Diese Aufgabe konnte durch die eingangs beschriebenen Katalysatoren gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung sind somit Katalysatoren, insbesondere solche, die die Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Iso-

15 cyanaten reaktiven Verbindungen, insbesondere Hydroxylgruppen, katalysieren, enthaltend als strukturelle Einheiten mindestens eine, bevorzugt 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 5 tertiäre Aminogruppen sowie mindestens eine Gruppe, bevorzugt 1 bis 60, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gruppen, die nach ihrer Zersetzung, 20 bevorzugt ihrer Hydrolyse, tertiäre Aminogruppen komplexieren oder protonieren können.

Diese erfindungsgemäßen Katalysatoren zeichnen sich dadurch aus, daß sie aufgrund des tertiärenamins in ihrer Ausgangsstruktur

25 die Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, üblicherweise Verbindungen einschließlich Wasser, die mindestens eine Hydroxyl-, Thiol- und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, zu Urethanen und/oder Harnstoffen katalysieren. Diese katalytische Wirkung der Ausgangs- 30 struktur wird überraschend durch mindestens eine zusätzliche hydrolysierbare Gruppe nicht beeinträchtigt.

Nachdem beim Herstellprozeß der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte die Katalysatoren ihre katalytische Aktivität entfalten

35 konnten, werden die erfindungsgemäßen Katalysatoren bei der anschließenden Lagerung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte oder deren Gebrauch insbesondere unter feuchten und/oder warmen Bedingungen, die auch die Spaltung der Urethanstrukturen fördern, zunehmend zersetzt, insbesondere hydrolysiert. Die Zersetzung 40 der Katalysatoren führt zur Bildung von mindestens einer Gruppe, die die tertiäre Aminogruppe des Katalysators komplexieren oder protonieren kann. Durch diese Komplexierung und/oder Protonierung der tertiären Aminogruppe wird das katalytisch aktive Zentrum blockiert und somit der Katalysator deaktiviert. Da dieses katalytisch aktive Zentrum wie eingangs dargestellt auch die Rückspaltung der Urethanstrukturen katalysiert, wird mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren die gestellte Aufgabe, d.h. eine

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

4

Rückspaltung zu vermeiden, gelöst. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren weisen zudem den Vorteil auf, daß während oder nach der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte eine Zugabe von Verbindungen, die die Katalysatoren deaktivieren, überflüssig wird, da sich der Katalysator selbst deaktiviert, beispielsweise bei Hydrolysealterung.

Die Katalysatoren werden somit bevorzugt in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten sowohl zur Katalyse bei der Herstellung als auch zur Stabilisierung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, insbesondere Polyurethane, gegen eine Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen verwendet, beispielsweise durch Blockierung von aminischen Katalysatoren durch Protonierung der katalytisch aktiven Zentren. Zudem können einige Formen dieser Katalysatoren in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zur Reaktion mit Aminogruppen, beispielsweise zu Amiden, in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten Verwendung finden. Darüber hinaus können die Katalysatoren während der Alterung in eine ionische Form (Salz) überführt werden, die nicht zum Foggingverhalten des Systems beiträgt. Die Diffusion von Aminen aus Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten und die Rückspaltung der Urethanbindung, beispielsweise durch in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten vorhandene aminische Katalysatoren, kann erfindungsgemäß vermindert werden.

Überraschend konnte festgestellt werden, daß die hydrolysierbaren Gruppen in Mischung mit Isocyanaten oder in gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, beispielsweise Polyetherpolyalkoholen oder Polyesterpolyalkoholen bei Raumtemperatur, d.h. 25°C stabil sind. Es wurde zudem festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren, die bei der Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten eingesetzt werden, den Herstellprozeß nahezu unbeschadet überstehen und nur in untergeordnetem Maße bereits während des Verarbeitungsprozesses deaktiviert werden.

Als Gruppe, die nach ihrer Zersetzung die tertiäre Aminogruppe, oder allgemein das tertiäre Amin, komplexieren oder protonieren kann, können allgemein Gruppen vorliegen, die hydrolysiert werden können und nach der Hydrolyse mindestens eine Gruppe aufweisen, die tertiäre Aminogruppen komplexieren oder protonieren kann. Als derartige hydrolysierbare Gruppen kommen beispielsweise Ester und/oder Säureanhydride, bevorzugt Carbonsäureester, Sulfonsäureester, Carbonsäureanhydride, Lactone, Sultone, Phosphorsäureester und/oder Phosphonsäureester in Betracht. Die nach der Zersetzung der Katalysatoren frei vorliegenden Säuregruppen können das tertiäre Amin des Katalysators protonieren oder komplexieren und somit inhibieren. In Betracht kommen auch polymeranaloge Katalysatoren, beispielsweise hergestellt aus Polyimin (Michael-

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

5

analog umgesetzt mit oben genannten Substanzen wie Carbonsäureestern) bzw. Katalysatoren, deren freie Aminogruppen mit entsprechenden polymeranalogen Vinylcarbonsäureestern und/oder Vinylcarbonsäureanhydriden umgesetzt werden.

5

Die Katalysatoren können weiterhin zusätzlich zu den bereits beschriebenen Gruppen noch mindestens eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe, beispielsweise Hydroxyl-, Thiol- und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppe, bevorzugt Hydroxyl- und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppe, besonders bevorzugt Hydroxylgruppe aufweisen.

10

Die Synthese katalytisch wirksamer tertiärer Amine ist allgemein bekannt und Herstellungsmethoden sind z.B. beschrieben in Houben Weyl, Band 11/1 und 11/2. Beispielsweise können primäre und sekundäre Amine durch Anlagerung an Doppelbindungen in tertiäre Amine überführt werden. So können aus Natriumallylat und sekundären Aminen einbaubare Katalysatoren hergestellt werden, z.B. reagieren Piperidin und Natriumallylat zum N-(3-Hydroxypropyl)-piperidin, welches mit einer Carbonsäure oder einem Carbonsäureanhydrid oder einem Carbonsäurechlorid weiter verestert werden kann.

20

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann beispielsweise auch gemäß der allgemein bekannten Michaeladdition durch Umsetzung von primären und/oder sekundären Aminen mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen, beispielsweise Anhydride oder Ester bzw. Polyester der Methacrylsäure, Itaconsäure, Acrylsäure und/oder Maleinsäure erfolgen. Als Ausgangssubstanzen kommen beispielsweise in Betracht: Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäuretertiärbutylester, Acrylsäurephenylester, Methacrylsäuremethylester, Itaconsäuredimethylester, Aconitsäuretrimethylester, Aconitsäuretriethylester, Aconitsäuretributylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurepropylester, Methacrylsäuretertiärbutylester, Methacrylsäurephenylester, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäurediallylester, Maleinsäuredibutylester, Maleinsäurediethylester, Fumarsäurediethylester, Fumarsäuredimethylester und/oder Fumarsäuredibutylester als Carbonylverbindungen sowie primäre und sekundäre aliphatische oder cycloaliphatische Amine enthaltend 1 bis 100 C-Atomen und 1 bis 50 N-Atomen, z.B. Morpholin, N-Bis-(3-dimethylaminopropyl)amin, Piperidin, N-Methylpiperazin, N-Ethylpiperazin, N-Propylpiperazin, Pyrrolidin, N-Aminoethylpiperazin, Aminopropylimidazol, N-(2-Aminoethyl)morpholin, 1,6-Di-(2-Aminoethyl)piperazin, Hexahydrotriazin, bevorzugt solche Amine die neben der Aminofunktion noch 1-5 OH-Funktionen haben, z.B. 1-(2-Hydroxy-

35

40

45

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

6

ethyl)piperazin, 1,3,5-Tri-(2-Hydroxyethyl)-hexahydrotriazin als primäre und sekundäre Amine.

Die Umsetzung kann nach allgemein bekannten Vorschriften, die zur Michaeladdition bekannt sind, erfolgen.

Erfindungsgemäße Katalysatoren können auch durch Umsetzung von Aminen mit anderen Verbindungen mit aktivierten Doppelbindungen hergestellt werden. So können Amine an ungesättigte Nitrile gekoppelt werden. Nach Verseifung der Nitrilgruppe kann diese dann in eine Estergruppe umgewandelt werden. Ebenfalls erhält man Katalysatoren durch Addition eines sek. Amins an Vinylphosphonsäureester, z.B. Reaktion von N-Methylpiperazin und Vinylphosphonsäurediethylester.

Bevorzugt sind solche Verbindungen, die mindestens genauso viele oder mehr zersetzbare und nach Zersetzung komplexierend oder protonierend wirkende Gruppen enthalten wie katalytisch aktive Zentren.

Eine weitere Syntheseroute zu erfindungsgemäßen Katalysatoren besteht darin, primäre und sekundäre Amine mit Alkylenoxiden, z.B. Ethylenoxid oder Propylenoxid umzusetzen. Die so entstehenden Hydroxyalkylamine können nach bekannter Methode mit Carbon säureestern, Carbonsäurechloriden oder Carbonsäureanhydriden verestert werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren werden bevorzugt in den allgemein bekannten Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, bevorzugt Polyurethanen, die gegebenenfalls Isocyanurat und/oder Harnstoffstrukturen aufweisen können, besonders bevorzugt Polyurethanweichschäumen, eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren werden in den Verfahren zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyisocyanat-Polyadditionsproduktes, eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren weisen ein Molekulargewicht von 100 bis 5000 g/mol, bevorzugt 100 bis 3000 g/mol und besonders bevorzugt 100 bis 2000 g/mol auf.

Die Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten üblicherweise durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Anwesenheit von Katalysatoren, die die Reaktion der gegenüber Isocyanaten reaktiven Stoffe mit Isocyanaten beschleunigen und gegebenen-

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

7

falls Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln ist allgemein bekannt. Als Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise kompakte oder zellige, beispielsweise mikrozellige, weiche, halbhart oder harte Polyurethanschaumstoffe, thermoplastische Polyurethane, oder Polyurethanelastomere nach üblichen Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren hergestellt werden. Bevorzugt setzt man die dargestellten Katalysatoren in Verfahren zur Herstellung von Polyurethanelastomeren oder geschäumten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, bevorzugt Polyurethanweichschaumstoffen, insbesondere mit einer Dichte von 15 bis 300 kg/m³, bevorzugt 15 bis 120 kg/m³, bevorzugt Matratzen und/oder Polsterungen für Möbel bzw. Teppiche, besonders bevorzugt Krankenhausmatratzen oder PUR-Weichschaumstoffteilen, die feucht-warmen Bedingungen ausgesetzt sind, durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln und gegebenenfalls Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln ein. Diese Produkte, d.h. insbesondere die Polsterungen für Möbel und/oder Teppiche bzw. die Matratzen werden zunehmend zur Reinigung bzw. Desinfektion mit heißem Dampf behandelt, womit gerade bei diesen Produkten die erfindungsgemäßen Vorteile besonders ausgeprägt sind.

Die allgemein üblichen Ausgangsstoffe für die Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden nachfolgend beispielhaft beschrieben.

Als Isocyanate können die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und vorzugsweise aromatischen organischen Isocyanate, bevorzugt multifunktionelle, besonders bevorzugt Diisocyanate, eingesetzt werden.

Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkyldiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-diisocyanat-1,4, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, Tetramethylen-diisocyanat-1,4 und vorzugsweise Hexamethylen-diisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate, wie Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, aromatische Di- und Polyisocyanate, wie z.B. 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) und die entsprechenden Isomerengemische, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Mischungen aus

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

8

4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Mischungen aus NDI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenyl (TODI), Mischungen aus TODI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Poly-
 5 phenyl-polymethylen-polyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylen-diisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form ihrer Mischungen eingesetzt
 10 werden.

Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d.h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispielsweise in Betracht: Urethangruppen enthaltende organische, vorzugsweise aromatische Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6
 15 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise von 31 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, modifiziertes 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, modifizierte 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanatmischungen, modifiziertes NDI, modifiziertes TODI, modifiziertes Roh-MDI und/oder 2,4- bzw. 2,6-Toluylen-diisocyanat, wobei als Di-
 25 bzw. Polyoxyalkylenglykole, die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, beispielsweise genannt seien: Diäthylen-, Dipropylenglykol, Polyoxyäthylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxypropylen-polyoxyäthylen-glykole, -triole und/oder -tetrole. Geeignet sind auch NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere mit
 30 NCO-Gehalten von 25 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise von 21 bis 14 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, hergestellt aus beispielsweise Polyester- und/oder vorzugsweise Polyetherpolyolen und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI, Mischungen aus NDI
 35 und Isomeren des MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanaten oder Roh-MDI. Bewährt haben sich ferner flüssige, Carbodiimidgruppen und/oder Isocyanatringe enthaltende Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15, vorzugsweise 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, z.B. auf Basis von 4,4'-, 2,4'-
 40 und/oder 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, HDI, TODI und/oder 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat.

Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z.B. 2,4'-, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI, Roh-MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat gegebenenfalls gemischt werden.
 45

WO 02/04537

PC/T/EP01/07638

9

Bevorzugt werden als Isocyanate in den erfindungsgemäßen Mischungen bzw. Verfahren 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluyldiisocyanat, NDI, Hexamethyldiisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat eingesetzt, wobei diese Isocyanate sowohl in beliebigen Mischungen als auch wie bereits beschrieben modifiziert eingesetzt werden können.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen mit üblicherweise mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, üblicherweise Hydroxyl- und/oder Aminogruppen, können zweckmäßigerweise solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, und einem Molekulargewicht von üblicherweise 60 bis 10000, verwendet werden. Bewährt haben sich z.B. Polyether-polyamine und/oder vorzugsweise Polyole ausgewählt aus der Gruppe der Polyether-polyole, Polyester-polyole, Polythioether-polyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Vorzugsweise Anwendung finden Polyester-polyole und/oder Polyether-polyole, die nach bekannten Verfahren hergestellt werden können.

Die Polyester-polyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von üblicherweise 500 bis 3000, vorzugsweise 1200 bis 3000 und insbesondere 1800 bis 2500.

Die Polyether-polyole, besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 6 und üblicherweise Molekulargewichte von 500 bis 8000.

Als Polyether-polyole eignen sich beispielsweise auch polymermodifizierte Polyether-polyole, vorzugsweise Pfropf-polyether-polyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril hergestellt werden können.

Die Polyether-polyole können ebenso wie die Polyester-polyole einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden. Ferner können sie mit den Pfropf-polyether-polyolen oder Polyesterpolyolen sowie hydroxylgruppenhaltigen Polyesteramiden, Polyacetalen und/oder Polycarbonaten gemischt werden.

Als Polyolkomponenten werden dabei für Polyurethanhartschaumstoffe, die gegebenenfalls Isocyanuratstrukturen aufweisen können, hochfunktionelle Polyole, insbesondere Polyetherpolyole auf Basis hochfunktioneller Alkohole, Zuckeralkohole und/oder

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

10

- Saccharide als Startermoleküle, für flexible Schäume 2- und/oder 3-funktionelle Polyether- und/oder Polyesterpolyole auf Basis Glycerin und/oder Trimethylolpropan und/oder Glykolen als Startermoleküle bzw. zu veresterte Alkohole eingesetzt. Die Herstellung der Polyetherpolyole erfolgt dabei nach einer bekannten Technologie. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung der Polyole sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Alkylenoxide verwendet, die zu primären Hydroxylgruppen in dem Polyol führen. Besonders bevorzugt werden als Polyole solche eingesetzt, die zum Abschluß der Alkoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert wurden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen verwendet man bevorzugt Polyole mit einer Funktionalität von 2 bis 2,2 und keine Vernetzungsmittel.
- Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können des weiteren Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden. Beispielsweise zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften der mit diesen Substanzen hergestellten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, z.B. der Härte, kann sich der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel können Wasser, Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten von 60 bis <500, vorzugsweise von 60 bis 300 verwendet werden. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Diisopropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.
- Sofern zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gegenüber den Isocyanaten reaktiven Verbindungen zum Einsatz, wobei thermoplastische Polyurethane bevorzugt ohne Vernetzungsmittel hergestellt werden.

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

11

Als Katalysatoren können zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Katalysatoren allgemein übliche Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise organische Amine, beispielsweise Triethylamin, Triethylendiamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-5 Tetramethylethyldiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexan-1,6-diamin, Dimethylcyclohexylamin, Pentamethyldipropylentriamin, Pentamethyldiethylentriamin, 3-Methyl-6-Dimethylamino-3-azapentol, Dimethylaminopropylamin, 1,3-Bisdimethylaminobutan, Bis-(2-dimethylaminoethyl)ether, 10 N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2-Dimethylamino-ethoxy-ethanol, Dimethylethanolamin, Tetramethylhexamethyldiamin, Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin, N-Methylimidazol, N-(3-Aminopropyl)imidazol, N-(3-Aminopropyl)-2-Methylimidazol, 1-(2-Hydroxyethyl)imidazol, N-Formyl-N,N'-dimethyl-15 butylendiamin, N-Dimethylaminoethylmorpholin, 3,3'-Bis-dimethylamino-di-n-propylamin und/oder 2,2'-Dipiperazin-diisopropylether, Dimethylpiperazin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-ethylendiamin und/oder Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Amine, wobei 20 auch höhermolekulare tertiäre Amine, wie sie beispielsweise in DE-A 28 12 256 beschrieben sind, möglich sind. Des weiteren können als Katalysatoren für diesen Zweck übliche organische Metallverbindungen eingesetzt werden, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbon- 25 säuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexanoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutyl-zinn-diacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat. Bevorzugt können tertiäre aliphatische und/oder cycloaliphatische Amine 30 in den Mischungen enthalten sein, besonders bevorzugt Triethylen-diamin, Bis(dimethylaminoethyl)ether oder 2-(2-Dimethylamino-ethoxy)ethanol.

Als Treibmittel können gegebenenfalls, bevorzugt zur Herstellung von geschäumten Polyurethanen, allgemein bekannte Treibmittel, 35 wie z.B. Stoffe, die einen Siedepunkt unter Normaldruck im Bereich von -40°C bis 120°C besitzen, Gase und/oder feste Treibmittel und/oder Wasser in üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise Kohlendioxid, Alkane und oder Cycloalkane wie 40 beispielsweise Isobutan, Propan, n- oder iso-Butan, n-Pentan und Cyclopentan. Ether wie beispielsweise Diethylether, Methylisobutylether und Dimethylether, Stickstoff, Sauerstoff, Helium, Argon, Lachgas, halogenierte Kohlenwasserstoffe und/oder teilhalogenierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Trifluor- 45 methan, Monochlortrifluorethan, Difluorethan, Pentafluorethan,

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

12

Tetrafluorethan oder Mischungen, die mindestens zwei der bei-
spielhaft genannten Treibmittel enthalten.

Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe seien beispielsweise ober-
5 flächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füll-
stoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Hydrolyseschutz-
mittel, fungistatische und bakterio statisch wirkende Substanzen
genannt.

- 10 Üblicherweise werden die organischen Polyisocyanate und die
gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekular-
gewicht von 60 bis 10000 g/mol in solchen Mengen zur Umsetzung
gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Poly-
isocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber
15 Isocyanaten reaktiven Verbindungen 0,5 bis 5 : 1, bevorzugt
0,5 bis 3 : 1, vorzugsweise 0,5 bis 2 : 1 und insbesondere
0,5 bis 1,5 : 1 beträgt.

Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, daß die Polyurethane
20 zumindest teilweise Isocyanatgruppen gebunden enthalten. In
diesen Fällen kann ein Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyiso-
cyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis
60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1 bevorzugt gewählt werden.

25 Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise
nach dem one-shot Verfahren, oder dem bekannten Prepolymer-
Verfahren hergestellt werden, beispielsweise mit Hilfe der Hoch-
druck- oder Niederdruck-Technik in offenen oder geschlossenen
Formwerkzeugen, Reaktionsextrudern oder Bandanlagen.

30 Bevorzugt werden mit den erfindungsgemäßen Mischungen geschäumte
Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, beispielsweise geschäumte
Polyurethane und/oder Polyisocyanurate hergestellt.

35 Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Polyisocyanat-Poly-
additionsprodukte nach dem Zweikomponentenverfahren herzu-
stellen und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen
und gegebenenfalls die Katalysatoren, Treibmittel und/oder Hilfs-
und/oder Zusatzstoffe in der A-Komponente zu vereinigen und als
40 B-Komponente die Isocyanate und Katalysatoren und/oder Treib-
mittel einzusetzen.

Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele dargestellt
werden.

45

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

13

Beispiele

Beispiel 1

Synthese eines einbaubaren Katalysators aus 1-(2-Hydroxyethyl)-
5 piperazin und Acrylsäure-tert.-butylester

In einem 500-ml-Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropf-
trichter (mit Druckausgleich) und Innenthermometer wurden 65,1 g
1-(2-Hydroxyethyl)piperazin in 75 ml Methanol gelöst. Unter
10 Rühren tropfte man innerhalb von 60min 64,09g Acrylsäure-tert.-
butylester zu der Lösung. Man erhitze auf 60°C und rührte 2 h
bei dieser Temperatur. Dann wurde die Mischung auf Raumtemperatur
abgekühlt. Man ließ das Produkt 24 h stehen. Dann wurde das
Methanol und der überschüssige Acrylsäure-tert.-butylester
15 im Vakuum über einen Rotationsverdampfer abdestilliert.

Beispiel 2

Synthese eines Katalysators aus 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin
und Methylacrylat

20 In einem 500-ml-Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropf-
trichter (mit Druckausgleich) und Innenthermometer wurden
80 g 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin in 75 ml Methanol gelöst.
Unter Rühren tropfte man 52,9 g Methylacrylat zu der Lösung.
25 Es wurde auf 60°C erhitzt und bei dieser Temperatur 2 h gerührt.
Man ließ das Produkt 24 h stehen. Dann wurde das Methanol und
das überschüssige Methylacrylat im Vakuum über einen Rotations-
verdampfer abdestilliert.

30 Beispiel 3

Synthese eines Katalysators aus 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin
und Maleinsäuredimethylester

In einem 500-ml-Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropf-
35 trichter (mit Druckausgleich), und Innenthermometer wurden
65 g 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin in 75 ml Methanol gelöst.
Unter Rühren tropfte man 71,96 g Maleinsäuredimethylester zu
der Lösung. Nach der Zugabe von ca. 50 % des Maleinsäuredimethyl-
esters fiel ein weißlicher Niederschlag aus.

40

Beispiel 4

Synthese eines Katalysators aus Methylacrylat und Piperidin

In einem 500-ml-Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropf-
45 trichter (mit Druckausgleich), und Innenthermometer wurden
93,65 g Piperidin in 75 ml Methanol gelöst. Unter Rühren
tropfte man 75,76 g Methylacrylat zu der Lösung. Man ließ

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

14

das Produkt 24 h stehen. Dann wurde das Methanol und das überschüssige Methylacrylat im Vakuum über einen Rotationsverdampfer abdestilliert.

5 Beispiel 5

Synthese eines Katalysators aus Maleinsäuredimethylester und N,N-Bis-(3-dimethylaminopropyl)amin

In einem 500-ml-Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter (mit Druckausgleich), und Innenthermometer wurden 84,77 g N,N-Bis-(3-dimethylaminopropyl)amin in 75 ml Methanol gelöst. Unter Rühren tropfte man 65,23 g Maleinsäuredimethylester zu der Lösung. Anschließend wurde das Produkt 2 h auf 60°C aufgeheizt. Danach wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das 15 Methanol im Vakuum über einen Rotationsverdampfer abdestilliert.

Beispiel 6

Synthese eines Katalysators aus Morpholin und Methylacrylat

20 In einem 500-ml-Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter (mit Druckausgleich), und Innenthermometer wurden 95,83 g Morpholin in 150 ml Methanol gelöst. Unter Rühren tropfte man 86,09 g Methylacrylat zu der Lösung. Es wurde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das Methanol und das überschüssige Morpholin im Vakuum 25 über eine Vigreuxkolonne abdestilliert.

Beispiel 7

Synthese eines Katalysators aus Aminopropylimidazol und Methylacrylat

30 In einem 500-ml-Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter (mit Druckausgleich), und Innenthermometer wurden 62,58 g Aminopropylimidazol in 75 ml Methanol gelöst. Unter Rühren tropfte man 107,6 g Methylacrylat zu der Lösung. Man ließ 48 h stehen. Dann 35 wurde das Methanol und das überschüssige Methylacrylat im Vakuum über eine Vigreuxkolonne abdestilliert.

Beispiel 8

Synthese eines Katalysators aus Methylacrylat und N-(2-Amino-40 ethyl)morpholin

In einem 500 ml Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter (mit Druckausgleich), und Innenthermometer wurden 65,1 g N-(2-Aminoethyl)morpholin in 75 ml Methanol gelöst. 45 Unter Rühren tropft man 107,6 g Methylacrylat zu der Lösung.

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

15

Man ließ 48 h stehen. Dann wurde das Methanol und das überschüssige Methylacrylat im Vakuum über eine Vigrauxkolonne abdestilliert.

5 Beispiel 9

Synthese eines Katalysators aus Methylacrylat und N,N-Bis-(3-dimethylaminopropyl)amin

In einem 500 ml Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter
10 (mit Druckausgleich), und Innenthermometer wurden 93,65 g N,N-Bis-(3-dimethylaminopropyl)amin in 75 ml Methanol gelöst. Unter Rühren tropfte man 47,33 g Methylacrylat zu der Lösung.

Es wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das
15 Methanol und das überschüssige Methylacrylat im Vakuum über einen Rotationsverdampfer abdestilliert.

Beispiel 10

Herstellung eines Vergleichsweichschaumstoffes

20

Es wurden 750 g Polyolkomponente mit 361 g Isocyanatkomponente (Index 90) vermischt und die aufschäumende Masse in eine auf 50°C temperierte Aluminiumform (40 cm x 40 cm x 10 cm) überführt, wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauten:

25

Polyolkomponente:

97 Gew.-Teile Lupranol® 2090, Molekulargewicht: 6000, OH-Zahl: 28 (Elastogran GmbH)

30 3 Gew.-Teile Lupranol® 2047, Molekulargewicht 4000, OH-Zahl: 42 (Elastogran GmbH)

3,31 Gew.-Teile Wasser

0,6 Gew.-Teile 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol

0,5 Gew.-Teile Tegostab® B8631 (Goldschmidt)

35 0,8 Gew.-Teile Aminopropylimidazol (BASF Aktiengesellschaft)

Isocyanatkomponente:

Mischung aus 42 Teilen Lupranat® M 20 W (Polymer-MDI, Elastogran
40 GmbH) und einem Gemisch aus 2,4'- und 4,4'-MDI (11 Teile Lupranat® ME und 47 Teile Lupranat® MI, Elastogran GmbH)

Nach 5 min wurde der fertige Weichschaumstoff aus der Form genommen. Die Charakterisierung dieses Schaumstoffs und die

45 Reaktionsparameter (aufgenommen an einem Becherschaum mit

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

16

gleicher Rezeptur und gleichem Index) sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 11

- 5 Herstellung eines Weichschaumstoffes mit dem Katalysator aus Beispiel 3

Es wurden 750 g Polyolkomponente mit 360 g Isocyanatkomponente (Index 90) vermischt und die aufschäumende Masse in eine auf 10 50°C temperierte Aluminiumform (40 cm x 40 cm x 10 cm) überführt, wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauten:

Polyolkomponente

- 15 97 Gew.-Teile Lupranol® 2090, Molekulargewicht: 6000, OH-Zahl: 28 (Elastogran GmbH)
 3 Gew.-Teile Lupranol® 2047, Molekulargewicht 4000, OH-Zahl: 42 (Elastogran GmbH)
 3,31 Gew.-Teile Wasser
 20 0,6 Gew.-Teile 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol
 0,5 Gew.-Teile Tegostab® B8631 (Goldschmidt)
 0,8 Gew.-Teile Katalysator aus Beispiel 3

Isocyanatkomponente

- 25 Mischung aus 42 Teilen Lupranat® M 20 W (Polymer-MDI, Elastogran GmbH) und einem Gemisch aus 2,4'- und 4,4'-MDI (11Teile Lupranat® ME und 47 Teile Lupranat® MI, Elastogran GmbH)
- 30 Nach 5 min wurde der fertige Weichschaumstoff aus der Form genommen. Die Eigenschaften dieses Schaumstoffs und die Reaktionsparameter (aufgenommen an einem Becherschaum mit gleicher Rezeptur und gleichem Index) werden in Tabelle 1 mit denen des Schaumstoffs aus Beispiel 10 verglichen.
- 35 Um Bedingungen zu simulieren, wie bei oben erwähnten Spezialanwendungen, bei denen Polyurethanwerkstoffe hydrolytischen Belastungen ausgesetzt werden und um Schaumstoffe mit meßbaren Gehalten an aromatischen Aminen zu erhalten, wurde eine Feuchtwärmelagerung durchgeführt. Hierzu wurden jeweils Probewürfel mit der Kantenlänge 3 cm bei 90°C und 90 % relativer Luftfeuchtigkeit für 72 Stunden in einem Klimaschrank gelagert. Die Extraktion der aromatischen Amine wurde mittels einer von Prof. Skarping, Universität Lund, entwickelten Methode durchgeführt. Hierzu wird der 45 Schaum in 10 ml Essigsäure (w = 1 Gew.-%) 10 mal ausgedrückt. Die Essigsäure wurde bei zusammengedrückter Schaumprobe in einen 50-ml-Meßkolben überführt. Der Vorgang wird zweimal wiederholt

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

17

und der Meßkolben anschließend bis zur Meßmarke mit Essigsäure ($w = 1$ Gew.-%) aufgefüllt. Anschließend wurde der MDA-Gehalt der vereinigten Extrakte mittels Kapillarelektrophorese mit UV-Detektion (Gerätetyp: Biofocus 3000, Messung der Peakflächen und Vergleich mit Imidazol als internem Standard) bestimmt. Die in Tabelle 1 angegebenen MDA-Gehalte entsprechen den Absolutgehalten des gebildeten MDA im PUR-Schaum.

Tabelle 1: Schaumstoffcharakterisierung und Reaktionsparameter

10

	Schaum aus Bsp. 10	Schaum aus Bsp. 11
Startzeit	14 s	14 s
Gelzeit	85 s	110 s
15 Steigzeit	127 s	155 s
Freigeschäumte Dichte	45,4 g/l	44,3 g/l
DVR	3,7 %	4,9 %
DVR nach Feuchtwärmelagerung	11,6 %	7,3 %
Δ DVR	7,9 %	2,4 %
RPE	68 %	63 %
20 RPE nach Feuchtwärmelagerung	50 %	57 %
Δ RPE	18 %	6 %
SH	6,0 kPa	5,8 kPa
SH nach Feuchtwärmelagerung	4,2 kPa	5,0 kPa
Δ SH	1,8 kPa	0,8 kPa
25 4,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
2,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
4,4'-MDA nach Feuchtwärmelagerung	554 ppm	100 ppm
2,4'-MDA nach Feuchtwärmelagerung	828 ppm	208 ppm

30 Bei den in der Tabelle angegebenen Abkürzungen handelt es sich um:

DVR: Druckverformungsrest, gemessen nach DIN EN ISO 1856

RPE: Rückprallelastizität, gemessen nach DIN 53573

35 SH: Stauchhärte, gemessen nach DIN EN ISO 3386 bei 40 % Stauchung des Probekörpers

Wie die Daten in Tabelle 1 zeigen führt der erfindungsgemäße Katalysator zu einer nur unwesentlich langsameren Schaumreaktion
 40 als der übliche einbaubare Katalysator Aminopropylimidazol. Auch die mechanischen Eigenschaften (DVR, RPE, SH) sind mit dem erfindungsgemäßen Katalysator im ungealterten Zustand nur wenig anders als beim Vergleichsschaum. Nach Feuchtwärmelagerung jedoch sind diese Werte beim Vergleichsschaum deutlich schlechter
 45 als beim erfindungsgemäß hergestellten Schaum, bei welchem sich die mechanischen Werte in weitaus geringerem Maße ändern. Nach

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

18

Feuchtwärmealterung wird im erfindungsgemäßen Schaum außerdem deutlich weniger MDA gefunden als im Vergleichsschaum.

Beispiel 12

- 5
10
15
- Synthese eines Katalysators aus 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin und Itaconsäuredimethylester

In einem 500 ml Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropf-
10 trichter (mit Druckausgleich) und Innenthermometer wurden 60 g
1-(2-Hydroxyethyl)piperazin in 60 ml Methanol gelöst. Unter
Rühren tropfte man 72,88 g Itaconsäuredimethylester zu der
Lösung. Es wurde auf 70°C erhitzt und bei dieser Temperatur 6 h
unter Rückfluß gerührt. Dann wurde das Methanol im Vakuum über
15 einen Rotationsverdampfer abdestilliert.

Beispiel 13

- Herstellung eines Weichschaumstoffes mit dem Katalysator aus
20 Beispiel 12

Es wurden 750 g Polyolkomponente mit 365 g Isocyanatkomponente
(Index 90) vermischt und die aufschäumende Masse in eine auf 50°C
temperierte Aluminiumform (40 cm x 40 cm x 10 cm) überführt,
25 wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauten:

Polyolkomponente:

- 97 Gew.-Teile Lupranol® 2090, Molekulargewicht: 6000, OH-Zahl: 28
30 (Elastogran GmbH)
3 Gew.-Teile Lupranol® 2047, Molekulargewicht 4000, OH-Zahl: 42
(Elastogran GmbH)
3,31 Gew.-Teile Wasser
0,6 Gew.-Teile 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol
35 0,5 Gew.-Teile Tegostab® B8631 (Goldschmidt)
0,8 Gew.-Teile Katalysator aus Beispiel 12
Isocyanatkomponente:

- Mischung aus 42 Teilen Lupranat® M 20 W (Polymer-MDI, Elastogran
40 GmbH) und einem Gemisch aus 2,4'- und 4,4'-MDI (11 Teile
Lupranat® ME und 47 Teile Lupranat® MI, Elastogran GmbH)

- Nach 5 min wurde der fertige Weichschaumstoff aus der Form
genommen. Die Eigenschaften dieses Schaumstoffs und die
45 Reaktionsparameter (aufgenommen an einem Becherschaum mit
gleicher Rezeptur und gleichem Index) werden in Tabelle 2
mit denen des Schaumstoffs aus Beispiel 10 verglichen.

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

19

Um Bedingungen zu simulieren, wie bei oben erwähnten Spezialanwendungen, bei denen Polyurethanwerkstoffe hydrolytischen Belastungen ausgesetzt werden und um Schaumstoffe mit messbaren Gehalten an aromatischen Aminen zu erhalten, wurde eine Feuchtwärmelagerung und Extraktion von Schaumproben wie unter Beispiel 11 beschrieben durchgeführt. Anschließend wurde der MDA-Gehalt der vereinigten Extrakte mittels Kapillarelektrophorese mit UV-Detektion (Gerätetyp: Biofocus 3000, Messung der Peakflächen und Vergleich mit Imidazol als internem Standard) bestimmt. Die in Tabelle 2 angegebenen MDA-Gehalte entsprechen den Absolutgehalten des gebildeten MDA im PUR-Schaum.

Tabelle 2: Schaumstoffcharakterisierung und Reaktionsparameter

15		Schaum aus Bsp. 10	Schaum aus Bsp. 13
	Startzeit	14 s	16 s
	Gelzeit	85 s	95 s
	Steigzeit	127 s	167 s
	Freigeschäumte Dichte	45,4 g/l	42,5 g/l
20	DVR	3,7 %	4,6 %
	DVR nach Feuchtwärmelagerung	11,6 %	7,6 %
	Δ DVR	7,9 %	3,0 %
	RPE	68 %	65 %
	RPE nach Feuchtwärmelagerung	50 %	61 %
	Δ RPE	18 %	4 %
25	SH	6,0 kPa	7,7 kPa
	SH nach Feuchtwärmelagerung	4,2 kPa	6,8 kPa
	Δ SH	1,8 kPa	0,9 kPa
	Fogging	0,22 mg	0,29 mg
30	4,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
	2,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
	4,4'-MDA nach Feuchtwärmelagerung	554 ppm	62 ppm
	2,4'-MDA nach Feuchtwärmelagerung	828 ppm	147 ppm

35 Bei den in der Tabelle angegebenen Abkürzungen handelt es sich um:

DVR: Druckverformungsrest, gemessen nach DIN EN ISO 1856

RPE: Rückprallelastizität, gemessen nach DIN 53573

40 SH: Stauchhärte, gemessen nach DIN EN ISO 3386 bei 40 % Stauchung des Probekörpers

Wie die Daten in Tabelle 2 zeigen führt der erfindungsgemäße Katalysator zu einer nur unwesentlich langsameren Schaumreaktion

45 als der übliche einbaubare Katalysator Aminopropylimidazol.

Auch die mechanischen Eigenschaften (DVR, RPE, SH) sind mit dem erfindungsgemäßen Katalysator im ungealterten Zustand nur wenig

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

20

anders als beim Vergleichsschaum. Nach Feuchtwärmelagerung jedoch sind diese Werte beim Vergleichsschaum deutlich schlechter als beim erfindungsgemäß hergestellten Schaum, bei welchem sich die mechanischen Werte in weitaus geringerem Maße ändern. Nach 5 Feuchtwärmealterung wird im erfindungsgemäßen Schaum außerdem deutlich weniger MDA gefunden als im Vergleichsschaum.

Beispiel 14

10 Synthese eines Katalysators aus 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin und Maleinsäuredibutylester

In einem 500 ml Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter (mit Druckausgleich) und Innenthermometer wurden 40 g 15 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin in 40 ml Methanol gelöst. Unter Rühren tropfte man 70,14 g Maleinsäuredibutylester zu der Lösung, wobei die Temperatur auf etwa 35°C gehalten wurde. Man ließ die Reaktionsmischung 24 h stehen. Dann wurde das Methanol im Vakuum über einen Rotationsverdampfer abdestilliert.

20

Beispiel 15

Herstellung eines Weichschaumstoffes mit dem Katalysator aus Beispiel 14

25

Es wurden 750 g Polyolkomponente mit 365 g Isocyanatkomponente (Index 90) vermischt und die aufschäumende Masse in eine auf 50°C temperierte Aluminiumform (40 cm x 40 cm x 10 cm) überführt, wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauten:

30

Polyolkomponente:

97 Gew.-Teile Lupranol® 2090, Molekulargewicht: 6000, OH-Zahl: 28 (Elastogran GmbH)

35 3 Gew.-Teile Lupranol® 2047, Molekulargewicht 4000, OH-Zahl: 42 (Elastogran GmbH)

3,31 Gew.-Teile Wasser

0,6 Gew.-Teile 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol

40 0,5 Gew.-Teile Tegostab® B8631 (Goldschmidt)

0,8 Gew.-Teile Katalysator aus Beispiel 14

45

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

21

Isocyanatkomponente:

Mischung aus 42 Teilen Lupranat® M 20 W (Polymer-MDI, Elastogran GmbH) und einem Gemisch aus 2,4'- und 4,4'-MDI (11 Teile
 5 Lupranat® ME und 47 Teile Lupranat® MI, Elastogran GmbH)

Nach 5 min wurde der fertige Weichschaumstoff aus der Form genommen. Die Eigenschaften dieses Schaumstoffs und die Reaktionsparameter (aufgenommen an einem Becherschaum mit
 15 gleicher Rezeptur und gleichem Index) werden in Tabelle 3 mit denen des Schaumstoffs aus Beispiel 10 verglichen.

Um Bedingungen zu simulieren, wie bei oben erwähnten Spezialanwendungen, bei denen Polyurethanwerkstoffe hydrolytischen
 15 Belastungen ausgesetzt werden und um Schaumstoffe mit messbaren Gehalten an aromatischen Aminen zu erhalten, wurde eine Feuchtwärmelagerung und Extraktion von Schaumproben wie unter Beispiel 11 beschrieben durchgeführt. Anschließend wurde der MDA-Gehalt der vereinigten Extrakte mittels Kapillarelektrophorese
 20 mit UV-Detektion (Gerätetyp: Biofocus 3000, Messung der Peakflächen und Vergleich mit Imidazol als internem Standard) bestimmt. Die in Tabelle 3 angegebenen MDA-Gehalte entsprechen den Absolutgehalten des gebildeten MDA im PUR-Schaum.

25 Tabelle 3: Schaumstoffcharakterisierung und Reaktionsparameter

	Schaum aus Bsp. 10	Schaum aus Bsp. 15
Startzeit	14 s	21 s
30 Gelzeit	85 s	100 s
Steigzeit	127 s	165 s
Freigeschäumte Dichte	45,4 g/l	43,1 g/l
DVR	3,7 %	4,6 %
DVR nach Feuchtwärmelagerung	11,6 %	8,4 %
Δ DVR	7,9 %	3,8 %
35 RPE	68 %	62 %
RPE nach Feuchtwärmelagerung	50 %	56 %
Δ RPE	18 %	6 %
SH	6,0 kPa	6,3 kPa
SH nach Feuchtwärmelagerung	4,2 kPa	4,9 kPa
40 Δ SH	1,8 kPa	1,4 kPa
Fogging	0,23 mg	0,25 mg
4,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
2,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
4,4'-MDA nach Feuchtwärmelagerung	554 ppm	214 ppm
45 2,4'-MDA nach Feuchtwärmelagerung	828 ppm	401 ppm

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

22

Bei den in der Tabelle angegebenen Abkürzungen handelt es sich um:

- DVR: Druckverformungsrest, gemessen nach DIN EN ISO 1856
 5 RPE: Rückprallelastizität, gemessen nach DIN 53573
 SH: Stauchhärte, gemessen nach DIN EN ISO 3386 bei 40 % Stauchung des Probekörpers

- Wie die Daten in Tabelle 3 zeigen führt der erfindungsgemäße
 10 Katalysator zu einer nur unwesentlich langsameren Schäumreaktion als der übliche einbaubare Katalysator Aminopropylimidazol. Auch die mechanischen Eigenschaften (DVR, RPE, SH) sind mit dem erfindungsgemäßen Katalysator im ungealterten Zustand nur wenig anders als beim Vergleichsschaum. Nach Feuchtwärmelagerung jedoch
 15 sind diese Werte beim Vergleichsschaum deutlich schlechter als beim erfindungsgemäß hergestellten Schaum, bei welchem sich die mechanischen Werte in weitaus geringerem Maße ändern. Nach Feuchtwärmealterung wird im erfindungsgemäßen Schaum außerdem deutlich weniger MDA gefunden als im Vergleichsschaum.

20 Beispiel 16

Synthese eines Katalysators aus 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin und Maleinsäurediethylester

- 25 In einem 500 ml Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter (mit Druckausgleich) und Innenthermometer wurden 30 g 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin in 30 ml Methanol gelöst. Unter Rühren tropfte man 39,68 g Maleinsäurediethylester zu der Lösung,
 30 wobei die Temperatur auf etwa 35°C gehalten wurde. Man ließ die Reaktionsmischung 24 h stehen. Dann wurde das Methanol im Vakuum über einen Rotationsverdampfer abdestilliert, wobei das Produkt auskristallisiert.

35 Beispiel 17

Herstellung eines Weichschaumstoffes mit dem Katalysator aus Beispiel 16

- 40 Es wurden 750 g Polyolkomponente mit 365 g Isocyanatkomponente (Index 90) vermischt und die aufschäumende Masse in eine auf 50°C temperierte Aluminiumform (40 cm x 40 cm x 10 cm) überführt, wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauten:

45

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

23

Polycyankomponente:

- 97 Gew.-Teile Lupranol® 2090, Molekulargewicht: 6000, OH-Zahl: 28
(Elastogran GmbH)
5 3 Gew.-Teile Lupranol® 2047, Molekulargewicht 4000, OH-Zahl: 42
(Elastogran GmbH)
3,31 Gew.-Teile Wasser
0,6 Gew.-Teile 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol
0,5 Gew.-Teile Tegostab® P8631 (Goldschmidt)
10 0,8 Gew.-Teile Katalysator aus Beispiel 16

Isocyanatkomponente:

- Mischung aus 42 Teilen Lupranat® M 20 W (Polymer-MDI, Elastogran
15 GmbH) und einem Gemisch aus 2,4'- und 4,4'-MDI (11 Teile
Lupranat® ME und 47 Teile Lupranat® MI, Elastogran GmbH)

- Nach 5 min wurde der fertige Weichschaumstoff aus der Form
genommen. Die Eigenschaften dieses Schaumstoffs und die
20 Reaktionsparameter (aufgenommen an einem Becherschaum mit
gleicher Rezeptur und gleichem Index) werden in Tabelle 4 mit
denen des Schaumstoffs aus Beispiel 10 verglichen.

- Um Bedingungen zu simulieren, wie bei oben erwähnten Spezial-
25 anwendungen, bei denen Polyurethanwerkstoffe hydrolytischen
Belastungen ausgesetzt werden und um Schaumstoffe mit messbaren
Gehalten an aromatischen Aminen zu erhalten, wurde eine Feucht-
wärmelagerung und Extraktion von Schaumproben wie unter Beispiel
11 beschrieben durchgeführt. Anschließend wurde der MDA-Gehalt
30 der vereinigten Extrakte mittels Kapillarelektrophorese mit UV-
Detektion (Gerätetyp: Biofocus 3000, Messung der Peakflächen und
Vergleich mit Imidazol als internem Standard) bestimmt. Die in
Tabelle 4 angegebenen MDA-Gehalte entsprechen den Absolutgehalten
des gebildeten MDA im PUR-Schaum.

35

40

45

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

24

Tabelle 4: Schaumstoffcharakterisierung und Reaktionsparameter

		Schaum aus Bsp. 10	Schaum aus Bsp. 17
5	Startzeit	14 s	21 s
	Gezeit	85 s	101 s
	Steigzeit	127 s	163 s
	Freigeschäumte Dichte	45,4 g/l	44,3 g/l
	DVR	3,7 %	4,4 %
10	DVR nach Feuchtwärmelagerung	11,6 %	8,4 %
	Δ DVR	7,9 %	4 %
	RPE	68 %	66 %
	RPE nach Feuchtwärmelagerung	50 %	57 %
	Δ RPE	18 %	9 %
	SH	6,0 kPa	6,3 kPa
15	SH nach Feuchtwärmelagerung	4,2 kPa	5,0 kPa
	Δ SH	1,8 kPa	1,3 kPa
	Fogging	0,22 mg	0,20 mg
	4,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
	2,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
20	4,4'-MDA nach Feuchtwärmelagerung	554 ppm	151 ppm
	2,4'-MDA nach Feuchtwärmelagerung	828 ppm	299 ppm

Bei den in der Tabelle angegebenen Abkürzungen handelt es sich um:

25

DVR: Druckverformungsrest, gemessen nach DIN EN ISO 1856
 RPE: Rückprallelastizität, gemessen nach DIN 53573
 SH: Stauchhärte, gemessen nach DIN EN ISO 3386 bei 40 %
 Stauchung des Probekörpers

30

Wie die Daten in Tabelle 4 zeigen führt der erfindungsgemäße Katalysator zu einer nur unwesentlich langsameren Schaumreaktion als der übliche einbaubare Katalysator Aminopropylimidazol. Auch die mechanischen Eigenschaften (DVR, RPE, SH) sind mit dem erfindungsgemäßen Katalysator im ungealterten Zustand nur wenig anders als beim Vergleichsschaum. Nach Feuchtwärmelagerung jedoch sind diese Werte beim Vergleichsschaum deutlich schlechter als beim erfindungsgemäß hergestellten Schaum, bei welchem sich die mechanischen Werte in weitaus geringerem Maße ändern. Nach Feuchtwärmealterung wird im erfindungsgemäßen Schaum außerdem deutlich weniger MDA gefunden als im Vergleichsschaum.

45

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

25

Beispiel 18

Herstellung eines Weichschaumstoffes mit dem Katalysator aus
Beispiel 12 zusätzlich zu Aminopropylimidazol

- 5 Es wurden 750 g Polyolkomponente mit 363 g Isocyanatkomponente
(Index 90) vermischt und die aufschäumende Masse in eine auf 50°C
temperierte Aluminiumform (40 cm x 40 cm x 10 cm) überführt,
wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauten:
- 10 Polyolkomponente:
- 97 Gew.-Teile Lupranol® 2090, Molekulargewicht: 6000, OH-Zahl: 28
(Elastogran GmbH)
 - 15 3 Gew.-Teile Lupranol® 2047, Molekulargewicht 4000, OH-Zahl: 42
(Elastogran GmbH)
 - 3,31 Gew.-Teile Wasser
 - 0,6 Gew.-Teile 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol
 - 0,5 Gew.-Teile Tegostab® B8631 (Goldschmidt)
 - 20 0,8 Gew.-Teile Aminopropylimidazol (BASF Aktiengesellschaft)
 - 0,8 Gew.-Teile Katalysator aus Beispiel 12

Isocyanatkomponente:

- 25 Mischung aus 42 Teilen Lupranat® M 20 W (Polymer-MDI, Elastogran
GmbH) und einem Gemisch aus 2,4'- und 4,4'-MDI (11 Teile
Lupranat® ME und 47 Teile Lupranat® MI, Elastogran GmbH)

- 30 Nach 5 min wurde der fertige Weichschaumstoff aus der Form
genommen. Die Eigenschaften dieses Schaumstoffs und die
Reaktionsparameter (aufgenommen an einem Becherschaum mit
gleicher Rezeptur und gleichem Index) werden in Tabelle 5 mit
denen des Schaumstoffs aus Beispiel 10 verglichen.

- 35 Um Bedingungen zu simulieren, wie bei oben erwähnten Spezial-
anwendungen, bei denen Polyurethanwerkstoffe hydrolytischen
Belastungen ausgesetzt werden und um Schaumstoffe mit messbaren
Gehalten an aromatischen Aminen zu erhalten, wurde eine Feucht-
wärmelagerung und Extraktion von Schaumproben wie unter Beispiel
40 11 beschrieben durchgeführt. Anschließend wurde der MDA-Gehalt
der vereinigten Extrakte mittels Kapillarelektrophorese mit UV-
Detektion (Gerätetyp: Biofocus 3000, Messung der Peakflächen und
Vergleich mit Imidazol als internem Standard) bestimmt. Die in
Tabelle 5 angegebenen MDA-Gehalte entsprechen den Absolutgehalten
45 des gebildeten MDA im PUR-Schaum.

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

26

Tabelle 5: Schaumstoffcharakterisierung und Reaktionsparameter

	Schaum aus Bsp. 10	Schaum aus Bsp. 18
5 Startzeit	14 s	13 s
Gelzeit	85 s	74 s
Steigzeit	127 s	122 s
Freigeschäumte Dichte	45,4 g/l	43,0 g/l
DVR	3,7 %	3,8 %
10 DVR nach Feuchtwärmelagerung	11,6 %	6,7 %
Δ DVR	7,9 %	2,9 %
RPE	68 %	67 %
RPE nach Feuchtwärmelagerung	50 %	59 %
Δ RPE	18 %	8 %
SH	6,0 kPa	5,8 kPa
15 SH nach Feuchtwärmelagerung	4,2 kPa	5,0 kPa
Δ SH	1,8 kPa	0,8 kPa
Fogging	0,22 mg	0,19 mg
4,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
2,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
20 4,4'-MDA nach Feuchtwärmelagerung	554 ppm	122 ppm
2,4'-MDA nach Feuchtwärmelagerung	828 ppm	264 ppm

Bei den in der Tabelle angegebenen Abkürzungen handelt es sich um:

- 25 DVR: Druckverformungsrest, gemessen nach DIN EN ISO 1856
 RPE: Rückprallelastizität, gemessen nach DIN 53573
 SH: Stauchhärte, gemessen nach DIN EN ISO 3386 bei 40 % Stauchung des Probekörpers

- 30 Wie die Daten in Tabelle 5 zeigen kann die Reaktionsgeschwindigkeit des Polyurethansystems durch Kombination des erfindungsgemäßen Katalysators mit einem anderen Katalysator im Vergleich zum alleinigen Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysators (vgl. Beispiel 13) erhöht werden. Die mechanischen Eigenschaften (DVR, RPE, SH) sind mit dem erfindungsgemäßen Katalysator im ungelagerten Zustand nur wenig anders als beim Vergleichsschaum ohne erfindungsgemäßen Katalysator. Nach Feuchtwärmelagerung jedoch sind diese Werte beim Vergleichsschaum deutlich schlechter als beim erfindungsgemäß hergestellten Schaum, bei welchem sich die mechanischen Werte in weitaus geringerem Maße ändern. Nach Feuchtwärmealterung wird im erfindungsgemäßen Schaum außerdem deutlich weniger MDA gefunden als im Vergleichsschaum. Dieses Beispiel zeigt, dass die erfindungsgemäßen Katalysatoren zusammen
 45 mit anderen Katalysatoren vorteilhaft als Additive zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und Reduktion der

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

27

Bildung aromatischer Amine nach Feuchtwärmealterung eingesetzt werden können.

Beispiel 19

5

Katalytische Aktivität des Katalysators aus Beispiel 16

Um die katalytische Aktivität des Katalysators aus Beispiel 16 beurteilen zu können, wurden Schäumversuche durchgeführt, bei 10 denen entweder kein oder nur dieser Katalysator verwendet wurde.

Vergleichsversuch ohne Katalysatorzugabe:

In einem 1,1 l fassenden Polyethylenimer wurden 100 g Polyol- 15 Komponente mit 48,5 g Isocyanatkomponente (Index 90) vermischt, wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauten:

Polyolkomponente:

20 97 Gew.-Teile Lupranol® 2090, Molekulargewicht: 6000, OH-Zahl: 28
(Elastogran GmbH)
3 Gew.-Teile Lupranol® 2047, Molekulargewicht 4000, OH-Zahl: 42
(Elastogran GmbH)
3,31 Gew.-Teile Wasser
25 0,5 Gew.-Teile Tegostab® B8631 (Goldschmidt)

Isocyanatkomponente:

Mischung aus 42 Teilen Lupranat® M 20 W (Polymer-MDI, Elastogran 30 GmbH) und einem Gemisch aus 2,4'- und 4,4'-MDI (11 Teile Lupranat® ME und 47 Teile Lupranat® MI, Elastogran GmbH)

Die reagierende Masse begann nach 60 s (Startzeit) aufzuschäumen, kollabierte dann jedoch völlig, so dass kein brauchbarer Poly- 35 urethanweichschaum erhalten wurde. Die Fadenziehzeit (Gelzeit, Abbindezeit) der kollabierten Masse lag bei 660 s.

Versuch mit dem erfindungsgemäßen Katalysator aus Beispiel 16:

40 In einem 1,1 l fassenden Polyethylenimer wurden 100 g Polyol- Komponente mit 48,1 g Isocyanatkomponente (Index 90) vermischt, wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauten:

45

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

28

Polyolkomponente:

97 Gew.-Teile Lupranol® 2090, Molekulargewicht: 6000, OH-Zahl: 28
(Elastogran GmbH)

5 3 Gew.-Teile Lupranol® 2047, Molekulargewicht 4000, OH-Zahl: 42
(Elastogran GmbH)

3,31 Gew.-Teile Wasser

0,5 Gew.-Teile Tegostab® B8631 (Goldschmidt)

4 Gew.-Teile Katalysator aus Beispiel 16

10

Isocyanatkomponente:

Mischung aus 42 Teilen Lupranat® M 20 W (Polymer-MDI, Elastogran
GmbH) und einem Gemisch aus 2,4'- und 4,4'-MDI (11 Teile

15 Lupranat® ME und 47 Teile Lupranat® MI, Elastogran GmbH)

Die reagierende Masse begann nach 29 s (Startzeit) aufzuschäumen
und bildete einen stabilen Polyurethanweisschaum. Die Faden-
ziehzeit (Gelzeit, Abbindezeit) des Schaums lag bei 220 s.

20

Diese Versuche zeigen, dass der erfindungsgemäße Katalysator
aus Beispiel 16 ausreichend katalytisch aktiv ist, um zu einem
stabilen Schaum zu gelangen, was ohne den Katalysator nicht
möglich war.

25

30

35

40

45

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

29

Patentansprüche

1. Katalysatoren enthaltend als strukturelle Einheiten
5 mindestens eine tertiäre Aminogruppe sowie mindestens eine Gruppe, die nach ihrer Zersetzung die tertiäre Aminogruppe komplexieren oder protonieren kann.
2. Katalysatoren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
10 die Zersetzung durch Hydrolyse erfolgt.
3. Katalysatoren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Katalysatoren die Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber
15 Isocyanaten reaktiven Verbindungen katalysieren.
4. Katalysatoren enthaltend als Struktureinheit mindestens eine
tertiäre Aminogruppe sowie mindestens eine Struktureinheit
ausgewählt aus der folgenden Gruppe: Carbonsäureester, Sul-
20 fonsäureester, Carbonsäureanhydride, Lactone, Sultone, Phosphorsäureester und/oder Phosphonsäureester.
5. Katalysatoren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, daß der Katalysator mindestens eine gegenüber
Isocyanaten reaktive Gruppe aufweist.
25
6. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditions-
produkten, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatoren
gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 einsetzt.
- 30 7. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen,
dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatoren gemäß einem der
Ansprüche 1 bis 5 einsetzt.
8. Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte enthaltend Katalysatoren
35 gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
9. Polyurethanweichschaumstoffe enthaltend Katalysatoren gemäß
einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 40 10. Verwendung von Katalysatoren gemäß einem der Ansprüche 1 bis
5 zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.

45

WO 02/04537

PCT/EP01/07638

30

Katalysatoren, insbesondere zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten

5 Zusammenfassung

Katalysatoren enthaltend als strukturelle Einheiten mindestens eine tertiäre Aminogruppe sowie mindestens eine Gruppe, die nach ihrer Zersetzung die tertiäre Aminogruppe komplexieren
10 oder protonieren kann.

15

20

25

30

35

40

45

【手続補正書】

【提出日】平成14年6月21日(2002.6.21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

構造単位として少なくとも1個の第三級アミノ基と、分解後に第三級アミノ基とキレート形成可能であるか、または第三級アミノ基をプロトン化可能である少なくとも1個の基とを含む触媒であって、

前記触媒が、分解可能であり且つ分解後に錯体形成作用またはプロトン化作用を有する基を、これらの基が有する触媒活性中心と同数またはそれ以上少なくとも含むことを特徴とする触媒。

【請求項2】

分解が加水分解により行われる請求項1に記載の触媒。

【請求項3】

イソシアネートと、イソシアネートに対して反応性の化合物との反応に触媒作用を及ぼす請求項1に記載の触媒。

【請求項4】

構造単位としての少なくとも1個の第三級アミノ基と、少なくとも1個の以下の構造単位：即ち、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、無水カルボン酸、ラクトン、スルトン、リン酸エステルおよび／またはホスホン酸エステルから選択される構造単位を含む触媒であって、

前記触媒が、分解可能であり且つ分解後に錯体形成作用またはプロトン化作用を有する基を、これらの基が有する触媒活性中心と同数またはそれ以上少なくとも含むことを特徴とする触媒。

【請求項5】

少なくとも1個の、イソシアネートに対して反応性の基を有する請求項1～4のいずれかに記載の触媒。

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載の触媒を使用することを特徴とするポリイソシアネート重付加物の製造方法。

【請求項7】

請求項1～5のいずれかに記載の触媒を使用することを特徴とする軟質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項8】

請求項1～5のいずれかに記載の触媒を含むポリイソシアネート重付加物。

【請求項9】

請求項1～5のいずれかに記載の触媒を含む軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項10】

請求項1～5のいずれかに記載の触媒をポリイソシアネート重付加物の製造に使用する方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. Appl. No. PCT/EP 01/07638
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G18/18 C08G18/20 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) IPC 7 C08G Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 719 680 A (ABBATE F ET AL) 6 March 1973 (1973-03-06) column 8, line 1 - line 29, claim 1; examples 1-7	1-4,6-10
X	US 3 721 674 A (ABBATE F ET AL) 20 March 1973 (1973-03-20) column 5, line 4 - column 6, line 3; claim 1; examples 1,2	1-4,6-10
X	US 4 189 543 A (DOORAKIAN GEORGE A ET AL) 19 February 1980 (1980-02-19) claims 1-9	1-4,6-10
X	US 5 225 513 A (SCHOLZ MATTHEW T ET AL) 6 July 1993 (1993-07-06) claims 1-9; examples 1-17 --/--	1-4,6-10
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in 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 document 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 claim or other special reason (see searched) *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* late 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 prior documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
19 November 2001		26/11/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Pléville 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-2045		Authorized officer Hoffmann, K

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Application No. PCT/EP 01/07638
O (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 25 23 633 A (BAYER AG) 16 December 1976 (1976-12-16) claims 5,9	1-4,6-10
X,P	WO 01 00723 A (BASF AG ;ARLT ANDREAS (DE); RODEWALD DIETER (DE); TESCH HELMUT (DE)) 4 January 2001 (2001-01-04) page 24, line 1 - line 8; examples 1-5 page 11, line 33 -page 14, line 19	1-4,6-10

Form PCT/ISRP/93 (Continuation of second sheet) (July 2000)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No.

PCT/EP 01/07638

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 3719680	A	06-03-1973	US	3828047 A		06-08-1974
			US	3864345 A		04-02-1975
US 3721674	A	20-03-1973	US	3855226 A		17-12-1974
US 4189543	A	19-02-1980	NONE			
US 5225513	A	06-07-1993	CA	2074688 A1		09-02-1993
			DE	69206071 D1		21-12-1995
			DE	69206071 T2		13-06-1996
			EP	0527427 A2		17-02-1993
			JP	5214055 A		24-08-1993
DE 2523633	A	16-12-1976	DE	2523633 A1		16-12-1976
			AT	354738 B		25-01-1979
			AT	385676 A		15-06-1979
			AU	498854 B2		29-03-1979
			AU	1435576 A		01-12-1977
			BE	842247 A1		26-11-1976
			BR	7603350 A		07-12-1976
			CA	1093094 A1		06-01-1981
			CA	1093244 A2		06-01-1981
			ES	448263 A1		16-07-1977
			FR	2332975 A1		24-06-1977
			FR	2332978 A1		24-06-1977
			FR	2332263 A1		17-06-1977
			FR	2449104 A1		12-09-1980
			GB	1546392 A		23-05-1979
			IT	1061314 B		28-02-1983
			JP	1381558 C		09-06-1987
			JP	52012120 A		29-01-1977
			JP	61058092 B		01-11-1986
			NL	7605614 A ,B,		30-11-1976
			SE	433136 B		07-05-1984
			SE	7605929 A		29-11-1976
			US	4348536 A		07-09-1982
WO 0100723	A	04-01-2001	DE	19928687 A1		28-12-2000
			AU	6263400 A		31-01-2001
			WO	0100723 A1		04-01-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

in
males Aktenzeichen
PCT/EP 01/07638

C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit notwendig unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Wahr. Anspruch Nr.
X	DE 25 23 633 A (BAYER AG) 16. Dezember 1976 (1976-12-16) Ansprüche 5,9	1-4, 6-10
X, P	WO 01 00723 A (BASF AG; ARLT ANDREAS (DE); RODEWALD DIETER (DE); TESCH HELMUT (DE)) 4. Januar 2001 (2001-01-04) Seite 24, Zeile 1 - Zeile 8; Beispiele 1-5 Seite 11, Zeile 33 - Seite 14, Zeile 19	1-4, 6-10

Formblatt PCT/ISPC:0 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1995)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentsfamilie gehören

In klass. Altkennzeichen

PCT/EP 01/07638

Im Recherchenbericht angeführtes Patentsdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentsfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3719680 A	06-03-1973	US 3828047 A	06-08-1974
		US 3864345 A	04-02-1975
US 3721674 A	20-03-1973	US 3855226 A	17-12-1974
US 4189543 A	19-02-1980	KEINE	
US 5225513 A	06-07-1993	CA 2074688 A1	09-02-1993
		DE 69206071 B1	21-12-1995
		DE 69206071 T2	13-06-1996
		EP 0527427 A2	17-02-1993
		JP 5214055 A	24-08-1993
DE 2523633 A	16-12-1976	DE 2523633 A1	16-12-1976
		AT 354738 B	25-01-1979
		AT 385676 A	15-06-1979
		AU 498854 B2	29-03-1979
		AU 1435576 A	01-12-1977
		BE 842247 A1	26-11-1976
		BR 7603350 A	07-12-1976
		CA 1093094 A1	06-01-1981
		CA 1093244 A2	06-01-1981
		ES 448263 A1	16-07-1977
		FR 2332975 A1	24-06-1977
		FR 2332978 A1	24-06-1977
		FR 2332263 A1	17-06-1977
		FR 2449104 A1	12-09-1980
		GB 1546392 A	23-05-1979
		IT 1061314 B	28-02-1983
		JP 1381558 C	09-06-1987
		JP 52012120 A	29-01-1977
		JP 61050092 B	01-11-1986
		NL 7605614 A , B,	30-11-1976
		SE 433136 B	07-05-1984
		SE 7605929 A	29-11-1976
		US 4348536 A	07-09-1982
WO 0100723 A	04-01-2001	DE 19928687 A1	28-12-2000
		AU 6263400 A	31-01-2001
		WO 0100723 A1	04-01-2001

フロントページの続き

(72)発明者 ローデヴァルト, ディーター

ドイツ、49152、バートーエッセン、クリーテンシュタイン、17

(72)発明者 フルーク, トーマス

ドイツ、49419、ヴァーゲンフェルト、パストレンカムプ、2

(72)発明者 フレリクス, アンスガル

ドイツ、49078、オスナブリュック、リュートンブロカー、シュトラッセ、1

Fターム(参考) 4J034 BA08 CA03 CA04 CA05 CB03 CB04 CB07 CC03 CC12 CC23
CC26 CC45 CC52 CC61 DA01 DA03 DB04 DF01 DF14 DG01
HA01 HA07 HC03 HC12 HC13 HC17 HC22 HC46 HC52 HC53
HC61 HC64 HC67 HC71 KA01 KB02 KB03 KD12 KE02 NA01
NA02 QC01 RA10 RA12