



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

2008 887

Int.Cl.³

3(51) C 08 G 18/10
C 08 G 18/14

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G/ 2349 367

(22) 18.11.81

(44) 22.06.83

(71) AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR;DD;

(72) BEHRENDT, GERHARD, DR. RER. NAT., DIPL.-CHEM.; OLSCHESKI, MAX, DIPL.-CHEM.;
LEHMANN, WOLFGANG; DD;

(73) siehe (72)

(74) ADW DER DDR ZI F. ORGANISCHE CHEMIE BFPN 1199 BERLIN RUDOWER CHAUSSEE 5

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WEICHEN POLYURETHAN-FORMSTOFFEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von weichen Polyurethan-Formstoffen einschließlich Schaumstoffen mit Biuretstrukturen nach bekannten Technologien. Erfindungsgemäß wird die Weichheit der Polyurethan-Elastomeren bzw. Schaumstoffe durch Wasserzusatz zur Polyhydroxylverbindung im Äquivalentverhältnis Polyhydroxylverbindung:Wasser:Diisocyanat wie 1:0,003:2,13 bis 1:3,0:20 eingestellt. Bei der Prepolymerbildung entstehen durch Reaktion des Wassers mit Isocyanat zu einem Übergangskomplex und dessen sofortige Weiterreaktion zu Biuret in einem Reaktionsschritt simultan Urethan- und Biuretgruppen. Anschließend werden diese Polyisocyanat-Prepolymeren in an sich bekannter Weise mit Polyhydroxylverbindungen gegebenenfalls in Anwesenheit üblicher Zusatzstoffe zum Polyurethan-Formstoff umgesetzt.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von weichen Polyurethan-Formstoffen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von weichen Polyurethan-Formstoffen mit Biuretstrukturen im 2-Stufen-Verfahren nach bekannten Technologien oder im Reaktionsspritzguß auch mit Verstärkungsmaterialien aus einem oder mehreren Vorpolymeren, die aus Diisocyanat, einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen und Zusatzstoffen hergestellt werden, und an sich bekannten Kettenverlängerern, Härtern und/oder Vernetzern gegebenenfalls unter Hinzufügen üblicher Zusatzstoffe, wie Katalysatoren, Stabilisatoren, Treibmitteln, Füll- und Farbstoffen, Pigmenten, Weichmachern sowie Flammenschutzmitteln.

Aus den erhaltenen Produkten lassen sich Elastomere, elastomere Beschichtungen, Schuhsohlen, Vergußmassen und Weichschaumstoffe für die verschiedensten Anwendungen herstellen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Polyurethan-Vorprodukten mit Biuretstrukturen ist seit langem bekannt. Sie wird z. B. gemäß DE-PS 1 101 394 durch Umsetzung von aromatischen Isocyanaten mit Wasser bei erhöhter Temperatur über einen längeren Zeitraum erreicht. Die Herstellung von Polyurethanen aus solchen

Vorprodukten wird z. B. in der FR-PS 1 046 631 beschrieben. Biuretgruppen enthaltende Prepolymere werden bisher vor allem für Lacke eingesetzt, wobei vorzugsweise aliphatische oder cycloaliphatische Isocyanate verwendet werden (DE-OS 22 31 474, 23 42 603, 24 47 334, 26 54 745, 26 55 048, 28 36 612 und 28 45 614, FR-OS 2 205 544, JP-OS 75 149 625, US-PS 3 655 432 und 4 072 702).

Die Herstellung der Biuretgruppen enthaltenden Vorprodukte erfolgt in der Regel durch Umsetzung der Isocyanate mit Wasser (DE-OS 16 68 377 und SU-PS 368 282), in Gegenwart von Lösungsmitteln mit Wasser, durch Umsetzung von Isocyanaten mit Wasserdampf (z. B. DD-AP 143 523) oder mit Wasser-Amin-Gemischen (z. B. DE-OS 26 19 548 analog US-PS 4 181 782). Jedoch ist auch die Umsetzung mit Ammoniak (z. B. FR-PS 1 375 463 und DE-PS 1 227 003), mit Aminen (DE-OS 19 63 190, 21 17 575, 26 09 995 analog DD-AP 130 041, DE-OS 28 03 103 und 28 56 826, JP-PS 74 48 410 sowie GB-PS 1 321 930), mit Amin-Hydroxylverbindungs-Gemischen (z. B. DD-WP 125 135, FR-OS 2 364 938, DE-OS 20 32 174) oder mit Polyetheraminen (DE-PS 1 570 632 analog US-PS 3 591 560) oder Silaminen (z. B. DE-OS 22 43 628) bekannt.

Üblicherweise werden die Reaktionen mit Katalysatoren (z. B. DD-WP 140 744 und WP 151 159) oder mit Nebenreaktionen, insbesondere eine Trimerisierung der Isocyanate, verhindernden Stoffe (z. B. DE-OS 19 31 055 und 28 56 826) bei Temperaturen oberhalb 90 °C, vorzugsweise oberhalb 120 °C (z. B. DD-AP 137 113 und 143 523), bei einer Zeitdauer der Reaktion von mindestens einer Stunde durchgeführt. Weiterhin ist die Verwendung solcher biuretgruppenhaltiger Prepolymerer bei der Herstellung von Hartschaumstoffen (DE-OS 19 40 182, 20 32 174, 20 44 192 und 22 07 361, JP-OS 74 130 997, BE-PS 806 806), von Weichschaumstoffen (GB-PS 1 474 984, DE-OS 21 17 575, 22 53 943 und 23 04 892), von Polyurethanharzen (z. B. DE-OS 19 63 190), von Polyurethanbindemitteln (z. B. JP-OS 55 34 234), von Textilfinishes (z. B. FR-OS 2 009 683) oder Klebstoffen (z. B. SU-PS 422 264 und 418 514) bekannt.

Allen diesen Erfindungen ist gemeinsam, daß die Reaktion auch in Gegenwart von Katalysatoren bei relativ hohen Temperaturen, bevorzugt über 100 °C, und über eine relativ lange Zeitdauer, vorzugsweise 3 bis 5 Stunden, durchgeführt wird (vgl. dazu auch M. A. Deisz, Kinetics of Formation of Urethane Polymers, Ph. D. Thesis, University of Akron, 1959). Entsprechend der GB-PS 889 050 z. B. werden Biuretisocyanate aus Diisocyanaten und aus Diisocyanaten und Wasser erhaltenen Harnstoffisocyanaten in Lösungsmitteln gegebenenfalls in Anwesenheit von Katalysatoren bei 100 bis 160 °C erhalten, wobei die Umsetzung über 3 Stunden beansprucht. Nach der GB-PS 1 239 339 sind die Polymeren, die man aus linearen Polyhydroxylverbindungen und biuretgruppenhaltigen Diisocyanaten erhält, vernetzt und ihre Segmentstruktur ist nicht sehr ausgeprägt, so daß die mechanischen und elastischen Eigenschaften dieser Produkte weit von einem befriedigenden Niveau entfernt sind. Gleiche Ergebnisse wurden von K. Bonart, Angew. Makromol. Chem. 58/59, 259 (1977) erhalten. Im Gegensatz zu dieser Darstellung der Verschlechterung der Eigenschaften von segmentierten Polyurethanen wird in der DE-OS 21 17 575 ausgeführt, daß man durch die Verwendung von biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten - die aus Diisocyanaten und den Destillationsrückständen der Aminherstellung erhalten werden - flammgeschützte offenzellige Polyurethan-Schaumstoffe sehr feiner Struktur und ausreichender Eigenschaften erhalten kann. Die Herstellung von kompakten Materialien wird nicht berücksichtigt. In der DE-OS 19 24 302 wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen mit Biuretstrukturen beschrieben, die eine verbesserte Druckfestigkeit aufweisen, wobei die als eine Komponente verwendeten Biuretgruppen enthaltenden Polyisocyanate in Gegenwart nichtionischer, chemisch an das Isocyanat gebundener Emulgatoren hergestellt werden.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, durch das auf eine unkomplizierte Weise die

Weichheit von Polyurethan-Elastomeren einschließlich Schaumstoffen bei Anwendung des 2-Stufen-Verfahrens innerhalb eines technisch wünschenswerten Freiraums eingestellt werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel der Erfindung wird dadurch erreicht, daß bei der Herstellung der in erster Reaktionsstufe zu bildenden Vorpolymeren erfindungsgemäß der Polyhydroxylverbindung Wasser in einem Äquivalentverhältnis von Polyhydroxylverbindung : Wasser : Diisocyanat wie 1 : 0,003 : 2,13 bis 1 : 3,0 : 20, vorzugsweise von 1 : 0,05 : 2,5 bis 1 : 1 : 8, zugesetzt wird.

Dieser Wasserzusatz dient zum Zwecke der Bildung von Biuretgruppen, so daß über die Menge des Wassers die gewünschte Weichheit des Polyurethans eingestellt werden kann. Der Wasseranteil ist relativ klein und liegt innerhalb der Löslichkeitsgrenzen der Polyhydroxylverbindungen. Bei dieser Prepolymerbildung entstehen in einem Reaktionsschritt simultan Urethan- und Biuretgruppen, letztere durch Reaktion des Wassers mit Isocyanat zu einem Übergangskomplex und dessen sofortige Weiterreaktion zu Biuret entsprechend der zugegebenen Wassermenge, bei Temperaturen zwischen 50 und 150 °C, vorzugsweise von 60 bis 80 °C, innerhalb 10 Minuten bis 6 Stunden, vorzugsweise 30 bis 100 Minuten, gegebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln und Zusatzstoffen, welche die Urethanreaktion katalysieren oder Nebenreaktionen unterdrücken, wobei diese Urethan- und Biuretgruppen enthaltenden Polyisocyanat-Prepolymeren in an sich bekannter Weise mit Polyhydroxylverbindungen, gegebenenfalls in Anwesenheit üblicher Zusatzstoffe, wie Stabilisatoren, Füll- und Farbstoffe, Pigmente, Katalysatoren, Weichmacher, Treib- und Flammschutzmittel, zu Polyurethan-Formstoffen einschließlich Schaumstoffen umgesetzt werden.

Es wurde gefunden, daß dann Biuretgruppen nahezu quantitativ aus der eingesetzten Wassermenge unter schonenden Bedingungen, d. h. vergleichsweise niedriger Temperatur und in kurzer Zeit,

entstehen, wenn das Wasser in der Polyhydroxylverbindung echt gelöst ist und mit den Hydroxylgruppen der Polyhydroxylverbindung Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet. Dann befindet sich das Wasser in einem soweit aktivierten Zustand, daß die Reaktion über eine Zwischenstufe nicht den Harnstoff, sondern aus diesem Übergangszustand heraus in einem Schritt Biuret bildet, so daß intermediär kein Harnstoff entsteht, der ausfallen könnte und in seiner kristallinen Form erst durch sehr lange Reaktionszeiten bei erhöhter Temperatur wieder in Lösung gebracht werden muß. Während die Geschwindigkeitskonstante der Biuretbildung aus aromatisch substituierten Harnstoffen bei 80 °C in der Größenordnung von $k^{II} \approx 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ liegt, beträgt die der Umsetzung von primären Hydroxylgruppen eines Polyetheralkohols der Molmasse 2000 etwa $k^{II} \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ und die der Biuretbildung aus im Polyetheralkohol gelösten Wassers etwa $k^{II} \approx 9 \cdot 10^{-4} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$. Damit ist die erfindungsgemäß ablaufende Reaktion des Wassers zu Biuret nicht eine Konkurrenzreaktion zur Urethanreaktion, sondern sie läuft bevorzugt ab, so daß es notwendig sein kann - insbesondere bei hohen Molmassen der Polyhydroxylverbindungen -, die Urethanreaktion durch an sich bekannte Katalysatoren zu katalysieren.

In hydroxylhaltigen Verbindungen löst sich entsprechend ihrer Struktur im allgemeinen nur eine begrenzte Menge Wasser, ausgenommen Polyethylenglykole, die mit Wasser unbegrenzt mischbar sind. Je nach der Hydroxylgruppenkonzentration ist jedoch nicht das gesamte Wasser gelöst und über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Hydroxylgruppen gebunden. Außerdem ist es möglich, über diese Wassermenge hinaus weiteres Wasser einzubringen und so entweder scheinbare Lösungen oder Emulsionen von Wasser in der Polyhydroxylverbindung herzustellen. Es reagiert unter den erfindungsgemäßen milden Bedingungen jedoch nur die Wassermenge zum Biuret, die echt gelöst und über Wasserstoffbrückenbindungen aktiviert ist.

Diese Wassermenge ist hinsichtlich ihres Gewichtes klein; auf Grund der wesentlich höheren Molmassen der Polyhydroxylverbindungen ist jedoch ihr Äquivalentanteil so groß, daß dadurch ausreichend Biuret gebildet wird.

Das so gebildete Biuret führt bei Polyurethanen aus Diolen und Diisocyanaten, die unter wasserfreien Bedingungen lineare Polyurethane ergeben würden, zu vernetzten Polyurethanen. Die Vernetzung erfolgt dabei im Hartsegment des Polyurethans, wodurch die Struktur dieser geordneten Bereiche gestört wird, indem die Schichtstruktur der Einzelmoleküle aufgeweitet und damit so weitgehend verändert wird, daß nur noch relativ kleine Bereiche des Hartsegments die über starke Assoziationen fixierten Ordnungsstrukturen aufweisen. Durch die Desorganisation der Hartsegmentbereiche wird aber die Gesamtstruktur des Polyurethans so verändert, daß auch dessen Eigenschaften ein vollständig anderes Bild erhalten, insbesondere werden die Produkte bereits bei sehr kleinen Wassergehalten (und damit kleinem Anteil an Biuretstrukturen) bedeutend weicher.

Ein Beispiel mag das deutlich machen:

Molmasse der Dihydroxyl-

verbindung:

2000, entspricht 2 Äquivalenten

Wassergehalt:

0,1 % = 2 g = 0,222 Äquivalenten

Bei der Umsetzung mit $> 4,5$ Äquivalenten Diisocyanat beträgt der Biuretgehalt 5,56 Mol.-% bezogen auf das Urethan.

Da die Biuretbindungen oberhalb 160°C thermisch instabil werden, ist entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren bei Temperaturen zwischen 50 und 150°C ein reversibel vernetztes Polyurethan entstanden.

Der Biuretgehalt in den Prepolymeren und in den Polyurethanen wird nach der Methode von Weiler und Joel bestimmt (siehe D. Joel und M. Weiler, *Plaste und Kautschuk* 27, 374 bis 376 (1980)).

Die zur Katalyse der Urethanreaktion eingesetzten Verbindungen katalysieren im allgemeinen die Biuretreaktion nicht, ausgenommen die Fälle, in denen zinnorganische Verbindungen eingesetzt werden, wie sie in dem DD-WP 140 744 beschrieben werden. Der Verbleib der zinnorganischen Verbindungen im Prepolymeren kann jedoch die Lagerfähigkeit beeinträchtigen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Polyhydroxylverbindungen sind lineare oder verzweigte Polyetheralkohole, die aus einem Startermolekül und einem oder mehreren Alkylenoxiden hergestellt werden, lineare oder verzweigte Polyesteralkohole, die aus einer oder mehreren organischen Säuren und zwei- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen hergestellt werden, Polycaprolactone, Polycarbonatdiole, Polytetrahydrofurane, Tetrahydrofuran-Alkylenoxid-Copolymere, Copolymere aus aromatischen Di- oder Polyhydroxylverbindungen und Alkylenoxiden. Die mittlere Molmasse der Produkte sollte zwischen 300 und 20 000 liegen.

Beispiele für erfindungsgemäß bevorzugte Polyhydroxylverbindungen sind von Dipropylenglykol gestartete, mit Ethylenoxid und Propylenoxid copolymerisierte Diole der mittleren Molmasse 1000 bis 3000, von Glycerin gestartete, mit Ethylenoxid und Propylenoxid polymerisierte Triole der Molmasse 2500 bis 6000, wobei die Stellung des Ethylenoxids unerheblich für die weitere Umsetzung, nur die Menge an Ethylenoxid entscheidend für die maximal lösliche Wassermenge ist, und weiterhin Polyesteralkohole, die aus Adipinsäure und Ethylenglykol und/oder Diethylenglykol, Hexandiol, Butandiol und Dipropylenglykol hergestellt werden.

Geeignete Isocyanate sind Toluylendiisocyanate, Diphenylmethandiisocyanate, Naphthylendiisocyanate, Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanate, Xylylendiisocyanate, Dibenzylmethandiisocyanate bzw. deren Rohprodukte.

Die als Prepolymere erhaltenen Urethan- und Biuretgruppen enthaltenden Polyisocyanate sind je nach Molverhältnis $\text{OH} : \text{H}_2\text{O} : \text{NCO}$ feste bis dünnflüssige Zusammensetzungen.

Durch die entstehenden Biuretgruppen wird die Viskosität der Vorpolymerisate nicht oder unwesentlich verändert.

Die Umsetzung zu den Prepolymeren erfolgt im Äquivalentverhältnis Polyhydroxylverbindung : Wasser : Diisocyanat von 1 : 0,003 : 2,13 bis 1 : 3,0 : 20, vorzugsweise bei 1 : 0,05 : 2,5 bis 1 : 1 : 8. Das bei der Reaktion entstehende Kohlendioxid wird langsam aus der Polyhydroxylverbindung frei und kann gegebenenfalls durch nachfolgendes Entgasen unter vermindertem Druck eventuell bei erhöhter Temperatur vollständig entfernt werden.

Die aus diesen Vorpolymerisaten herzustellenden Polyurethane werden nach an sich bekannter Technologie erhalten. Bei der Herstellung weicher Polyurethanelastomere wird das Prepolymer gegebenenfalls in Gegenwart an sich bekannter Zusatzstoffe mit dem Kettenverlängerer und/oder Härter und/oder Vernetzer vermischt, entgast und unter Formgebung vergossen. Nach dem gleichen Verfahren lassen sich dünne Schichten bis zu 20 μm Stärke herstellen, wenn die Formgebung durch Aufspritzen oder Aufrakeln erfolgt. Bei der Herstellung von Schaumstoffen werden Polyhydroxylverbindungen, die die gleichen oder andere wie die oben beschriebenen sein können, mit Katalysatoren, Treibmitteln, Stabilisatoren und gegebenenfalls weiteren Zusätzen versetzt und anschließend mit den Polymeren innig vermischt und unter Formgebung aufgeschäumt. Dabei erhält man je nach Menge des verwendeten Treibmittels, das Wasser sein kann, mikrozellige Elastomere bis leichte, weiche Schaumstoffe.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

a) Herstellung eines biuretgruppenfreien Prepolymeren
(Prepolymer A)

Zu 440 g (3,5 Äquivalent) 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat in einem Sulfierkolben mit Rührer, Kontaktthermometer, Stickstoffeinleitung und Rückflußkühler, der sich in einer elektrischen Heizhaube befindet, werden bei 60 °C unter Rühren innerhalb von 30 Minuten 1130 g (1,0 Äquivalent) eines mit 17 Gew.-% Ethylenoxid endverkappten Polypropylenglykols (Wassergehalt 0,012 %, d. h. 127 mg entsprechend 0,0141 Äquivalente) zugegeben und 3 Stunden bei 80 °C gerührt.

Das entstehende Prepolymer A hat folgende Parameter:

| | |
|-----------------------|------------------------------|
| Isocyanat-Äquivalent: | 630 |
| Viskosität (20 °C) : | 12860 m Pa s |
| Biuretgehalt : | unterhalb der Nachweisgrenze |

b) Herstellung eines biuretgruppenhaltigen Prepolymeren
(Prepolymer B)

Der Ansatz wie oben wird wiederholt, jedoch wird im Polypropylenglykol eine Wassermenge von insgesamt 3,0 g Wasser (0,333 Äquivalente) gelöst.

Das Prepolymer B hat folgende Parameter:

| | |
|-----------------------|-----------------------|
| Isocyanat-Äquivalent: | 903 |
| Viskosität (20 °C) : | 17690 m Pa s |
| Biuretgehalt : | 0,015 m-Äquivalente/g |

c) Herstellung eines biuretgruppenhaltigen Prepolymeren
(Prepolymer C)

In der gleichen Apparatur wie in Beispiel 1 werden 775 g (6,2 Äquivalente) 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat in der beschriebenen Weise mit 1150 g des Diols aus Beispiel 1 (1 Äquivalent), das insgesamt 3,0 g Wasser (0,333 Äquivalente) enthält, umgesetzt. Das entstehende Prepolymer C hat folgende Eigenschaften:

| | |
|-----------------------|------------------------|
| Isocyanat-Äquivalent: | 422 |
| Viskosität (20 °C) : | 8930 m Pa s |
| Biuretgehalt : | 0,0118 m-Äquivalente/g |

Aus den Prepolymeren werden durch Umsetzung mit Butandiol-1,4 (destilliert, wasserfrei) Polyurethan-Elastomere hergestellt. Dazu werden die Prepolymeren 1 Stunde bei 80 °C/0,1 Torr entgast, mit der berechneten Menge Butandiol-1,4 versetzt, verrührt und diesmal 1 Minute entgast. Danach wird in vorgewärmte PTFE-Formen der Abmessungen 200 x 200 x 4 mm vergossen, 1 Stunde bei 80 °C und 3 Stunden bei 140 °C gehärtet. Die Eigenschaften der Polyurethanelastomeren sind in einer Übersicht zusammengefaßt:

| | 1a | 1b | 1c ₁ | 1c ₂ |
|--|----------|---------|-----------------|-----------------|
| Prepolymer A | 630 | - | - | - |
| Prepolymer B | - | 903 | - | - |
| Prepolymer C | - | - | 422 | 422 |
| Butandiol-1,4 (g/Äquivalentprozent) | 42,75/95 | 40,5/90 | 40,5/90 | 42,75/95 |
| Shore-A-Härte | 82 | 50 | 80 | 82 |
| Zugfestigkeit (MPa) | 13,4 | 8,6 | 11,3 | 12,8 |
| Bruchdehnung (%) | 816 | 683 | 321 | 288 |
| Wasserdampfdurchlässigkeit von 0,2 mm-Folien (mg/24 h · 10 cm ²) | 258 | 262 | 265 | 261 |

Zum Vergleich für die Beispiele 1c₁ und 1c₂ besitzt ein analog hergestelltes Polyurethanelastomer bei einem Wassergehalt von 0,016 Gew.-% mit einem Diol (Isocyanat-Äquivalent 388, Butandiol-1,4 = 42,8 g entsprechend 95 Äquivalentprozent) folgende Kennwerte:

| | |
|----------------------------|----------------------------------|
| Shore-A-Härte | 95 |
| Zugfestigkeit | 17,8 MPa |
| Bruchdehnung | 230 % |
| Wasserdampfdurchlässigkeit | 252 mg/24 h · 10 cm ² |

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 werden eine Reihe von Prepolymeren hergestellt. Als Polyetheralkohol wird ein Block-Copolyether aus Propylenoxid und Ethylenoxid (Molmasse 2260, OH-Zahl 49,7, Jodzahl 0,2, EO-Gehalt 30 %) verwendet. Die Härtung zu den Polyurethanen erfolgt durch Umsetzung mit Butandiol-1,4 (Kennzahl 102) in Gegenwart von 0,1 Gew.-% Dibutylzinnoxid (bezogen auf das Prepolymere) bei 80 °C (30 Minuten) und bei 140 °C (10 Minuten). Die Zusammensetzung und Eigenschaften sind in folgender Übersicht dargestellt:

| | 2.1 | 2.2 | 2.3 | 2.4 |
|---|------------|-----------|----------|-----------|
| Polyetherdiol (OH-Äquivalent/g) | 0,97/1096 | 0,75/848 | 0,6/678 | 0,48/542 |
| Wasser (Äquivalente/g) | 0,03/0,270 | 0,25/2,25 | 0,4/3,60 | 0,52/5,78 |
| Gewichtsprozent Wasser im Poly- etherdiol | 0,025 | 0,265 | 0,531 | 1,07 |
| 4,4'-Diphenylmethan- diisocyanat (NCO- Äquivalente) | 4,2 | 4,2 | 4,2 | 4,2 |
| Mol-% Biuret (be- zogen auf Urethan) | 1,5 | 15,4 | 32,3 | 65,1 |
| Isocyanatäquivalent | 508 | 455 | 405 | 407 |
| <u>Polyurethan-Eigenschaften</u> | | | | |
| Shore-A-Härte | 82 | 70 | 66 | 46 |
| Zugfestigkeit (MPa) | 14,2 | 12,6 | 11,8 | 10,9 |
| Bruchdehnung (%) | 560 | 540 | 520 | 600 |

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von weichen Polyurethan-Formstoffen mit Biuretstrukturen im 2- oder Mehr-Stufen-Verfahren aus einem oder mehreren Vorpolymeren, die aus Diisocyanat, einem oder mehreren Polyhydroxylverbindungen und Zusatzstoffen hergestellt werden, und an sich bekannten Kettenverlängerern, Härtern und/oder Vernetzern gegebenenfalls unter Hinzufügen üblicher Zusatzstoffe, wie Katalysatoren, Stabilisatoren, Treibmitteln, Füll- und Farbstoffen, Pigmenten, Weichmachern sowie Flammenschutzmitteln, gekennzeichnet dadurch, daß in der ersten Reaktionsstufe bei der Bildung der Vorpolymeren der Polyhydroxylverbindung Wasser in einem Äquivalentverhältnis von Polyhydroxylverbindung : Wasser : Diisocyanat wie 1 : 0,003 : 2,13 bis 1 : 3,0 : 20, vorzugsweise von 1 : 0,05 : 2,5 bis 1 : 1 : 8, zugesetzt wird und die Reaktion bei Temperaturen zwischen 50 und 150 °C, vorzugsweise zwischen 60 und 80 °C, innerhalb 10 Minuten bis 6 Stunden, vorzugsweise 30 bis 100 Minuten, gegebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln und bekannten Zusatzstoffen, welche die Urethanbildung katalysieren oder Nebenreaktionen unterdrücken, durchgeführt wird, wobei die Urethan- und Biuretgruppen enthaltenden Polyisocyanat-Prepolymeren in an sich bekannter Weise mit Polyhydroxylverbindungen gegebenenfalls in Anwesenheit üblicher Zusatzstoffe zu Polyurethan-Formstoffen einschließlich Schaumstoffen umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung von Diisocyanat mit Wasser enthaltenden Polyetheralkoholen der mittleren Molmasse 1000 bis 3000 und der Funktionalität 1,8 bis 3,0 bei Temperaturen von 60 bis 80 °C innerhalb 30 bis 80 Minuten durchgeführt wird.