



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 300 648 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 G 18/00
C 08 G 101:00
C 08 G 18/66

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 08 G / 344 371 7
(31) 07/417,934

(22) 02. 10. 90
(32) 06. 10. 89

(44) 25. 06. 92
(33) US

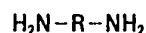
(71) siehe (73)

(72) Milliren, Charles M., US

(73) Mobay Corporation, Pittsburgh, PA 15205-9741, U. S. A., Penn Lincoln Parkway West, US

(54) **Gegenüber Isocyanat reaktionsfähige Gemische und deren Verwendung bei der Herstellung flexibler Polyurethan-Schaumstoffe**

(57) Die vorliegende Erfindung ist auf ein reaktionsfähiges Gemisch zur Verwendung bei der Herstellung flexibler Polyurethan-Schaumstoffe und auf die daraus hergestellten Schaumstoffe gerichtet. Das reaktionsfähige Gemisch umfaßt im breiten Bereich eine Zusammensetzung, die gegenüber Isocyanat reaktionsfähig ist, umfassend
(A) mehr als 0 bis zu 3 Gew.-Teile, auf 100 Gew.-Teile der Komponenten B) und C), eines Amins der Formel



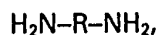
worin R eine geradkettige oder verzweigte C_3-C_{10} -Alkylengruppe oder eine C_4-C_{15} -alicyclische Gruppe ist,

(B) mehr als 0 bis zu 40 Gew.-% einer relativ hochmolekularen, wenigstens zwei aromatisch gebundene primäre Amino-Gruppen enthaltenden Verbindung und

(C) 60 bis weniger als 100 Gew.-% einer oder mehrerer Polyether-polyhydroxyl-Verbindungen mit Hydroxyl-Funktionalitäten von 2 bis 3 und Molekulargewichten von etwa 1000 bis etwa 10000, wobei die Gew.-% der Komponente B) und der Komponente C) sich zu insgesamt 100 % addieren.

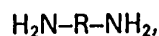
Patentansprüche:

1. Zusammensetzung, die gegenüber Isocyanat reaktionsfähig ist, umfassend
(A) mehr als 0 bis zu 3 Gew.-Teile, auf 100 Gew.-Teile der Komponenten B) und C), eines Amins der Formel



worin R eine geradkettige oder verzweigte C_3 - C_{10} -Alkylengruppe oder eine C_4 - C_{15} -alicyclische Gruppe ist,

- (B) mehr als 0 bis zu 40 Gew.-% einer relativ hochmolekularen, wenigstens zwei aromatisch gebundene primäre Aminogruppen enthaltenden Verbindung und
- (C) 60 bis weniger als 100 Gew.-% einer oder mehrerer Polyether-polyhydroxyl-Verbindungen mit Hydroxyl-Funktionalitäten von 2 bis 3 und Molekulargewichten von etwa 1000 bis etwa 10000, wobei die Gew.-% der Komponente B) und der Komponente C) sich zu insgesamt 100% addieren.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin R eine kettenverzweigte C_4 - C_{10} -Alkylengruppe ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, worin die Komponente A) 1,5-Diamino-2-methylpentan ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Komponente A) in einer Menge von 0,05 bis 2,5 Gew.-Teilen vorliegt.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, worin die Komponente A) in einer Menge von 0,25 bis 1,5 Gew.-Teilen vorliegt.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 4, worin die Komponente B) in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-% vorliegt.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin die Komponente B) in einer Menge von 2,5 bis 15 Gew.-% vorliegt.
8. Flexibler Schaumstoff, hergestellt durch Reaktion von
(A) mehr als 0 bis zu 3 Gew.-Teilen, auf 100 Gew.-Teile der Komponenten B) und C), eines Amins der Formel



worin R eine geradkettige oder verzweigte C_3 - C_{10} -Alkylengruppe oder eine C_4 - C_{15} -alicyclische Gruppe ist,

- (B) mehr als 0 bis zu 40 Gew.-% einer relativ hochmolekularen, wenigstens zwei aromatisch gebundene primäre Aminogruppen enthaltenden Verbindung und
- (C) 60 bis weniger als 100 Gew.-% einer oder mehrerer Polyether-polyhydroxyl-Verbindungen mit Hydroxyl-Funktionalitäten von 2 bis 3 und Molekulargewichten von etwa 1000 bis etwa 10000, wobei die Gew.-% der Komponente B) und der Komponente C) sich zu insgesamt 100% addieren, und
- (D) einem Polymethylenpolyol(phenylisocyanat), das etwa 40 bis etwa 85 Gew.-% Methylenbis(phenylisocyanat) und/oder ein Prepolymer eines solchen Isocyanats enthält, wobei dieses Prepolymer einen Isocyanatgehalt von etwa 15 bis etwa 30 Gew.-% aufweist, in Gegenwart (E) eines Treibmittels bei einem Isocyanatindex von 60 bis 140.
9. Schaumstoff nach Anspruch 8, worin R eine kettenverzweigte C_4 - C_{10} -Alkylengruppe ist.
10. Schaumstoff nach Anspruch 9, worin die Komponente A) 1,5-Diamino-2-methylpentan ist.
11. Schaumstoff nach Anspruch 8, worin die Komponente A) in einer Menge von 0,05 bis 2,5 Gew.-Teilen vorliegt.
12. Schaumstoff nach Anspruch 11, worin die Komponente A) in einer Menge von 0,25 bis 1,5 Gew.-Teilen vorliegt.
13. Schaumstoff nach Anspruch 11, worin die Komponente B) in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-% vorliegt.
14. Schaumstoff nach Anspruch 13, worin die Komponente B) in einer Menge von 2,5 bis 15 Gew.-% vorliegt.
15. Schaumstoff nach Anspruch 8, worin der Index 90 bis 120 beträgt.

In der Technik ist bekannt, flexible Polyurethan-Schaumstoffe unter Verwendung von Gemischen aus Methylendibis(phenylisocyanat) („MDI“) und Polymethylen-poly(phenylisocyanat) („polymeres MDI“) und von Prepolymeren auf der Basis solcher Gemische herzustellen; siehe z. B. die US-PS 4239856, 4256849, 4261852 und 4365025. Zu typischen, gegenüber Isocyanat reaktionsfähigen Materialien, die für den Einsatz zusammen mit solchen Isocyanaten vorgeschlagen wurden, zählen

- i) Gemische aus Polyethertriolen mit Molekulargewichten von 2000 bis 7000 mit Diethanolamin (US-PS 4239856);
- ii) Gemische aus primäre Hydroxylgruppen enthaltenden Polyethern mit Molekulargewichten von 400 bis 10000 mit niedermolekularen, aktiven Wasserstoff enthaltenden Materialien (US-PS 4256849);
- iii) Polyoxypropylen- oder Poly(oxypropylen-oxyethylen)diole oder -triole mit Äquivalentgewichten von 700 bis 2000 (US-PS 4261852); und
- iv) Wasser (US-PS 4365025).

Es ist auch bekannt, verschiedene niedermolekulare Vernetzungsmittel bei der Herstellung biegsamer Schaumstoffe einzusetzen. Die US-PS 3067148 beschreibt den Einsatz vierwertiger Verbindungen, die von Ethylendiamin und Alkylenoxiden abgeleitet sind. Die US-PS 3948825 beschreibt die Verwendung von Reaktionsprodukten von Methylendianilin und Alkylenoxiden. Die US-PS 4569952 beschreibt die Verwendung eines Additionsprodukts eines Alkylenoxids und eines aromatischen Diamins und eines Gemischs des Additionsprodukts mit einem Alkanolamin.

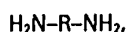
Schließlich hat Du Pont kürzlich ein Amin eingeführt, das als Amin Dytek A für eine Mannigfaltigkeit von Verwendungszwecken vertrieben wird. Das Amin Dytek A wird als 2-Methylpentamethylendiamin beschrieben. Unter den in einer Produkt-Informationsschrift unter dem Titel „Amine“ vorgeschlagenen Verwendungszwecken befindet sich die Verwendung als Kettenverlängerungsmittel für Polyurethane. Der Einsatz derartiger Amine in Kombination mit Polyoxyalkylenpolyaminen und Polyetherpolyolen zur Herstellung biegsamer Schaumstoffe wird in den US-Patentanmeldungen Serial No. 254,326, eingereicht am 6. Oktober 1988, und 07/321,258, eingereicht am 9. März 1989, beschrieben.

Die US-PS 4845133 beschreibt flexible Polyharnstoff- oder Polyharnstoff-Polyurethan-Schaumstoffe, die aus amin-endständigen hochmolekularen Verbindungen und Vernetzungsmitteln und/oder Kettenverlängerungsmitteln hergestellt werden.

Wenngleich viele Schaumstoff-Formulierungen auf der Basis von MDI und polymerem MDI adäquate Eigenschaften für viele Anwendungen ergeben, ist es im allgemeinen schwierig, eine gute Verarbeitungsfähigkeit über einen breiten Bereich des Isocyanatindex hinweg zu erzielen. Außerdem wäre es wünschenswert, einen Schaumstoff mit hoher Reißfestigkeit, hoher Dehnung und niedriger Zusammendrückbarkeit (bleibender Verformung) für Kraftfahrzeugsitze und -kopfstützen sowie für Sitze anderer Art zu entwickeln.

Die vorliegende Erfindung ist auf ein reaktionsfähiges Gemisch zur Verwendung bei der Herstellung flexibler Polyurethan-Schaumstoffe gerichtet. Das reaktionsfähige Gemisch ergibt eine gute Verarbeitungsfähigkeit über einen breiten Bereich des Isocyanatindex. Schaumstoffe mit einem breiten Bereich von Dichten können mit einer guten Form-Entlüftungsbeständigkeit über einen breiten Bereich des Isocyanatindex hergestellt werden. Die Fließzeiten der Schaumsysteme werden verlängert, was, in Kombination mit der verbesserten Entlüftungsbeständigkeit, stark verbesserte Formteile ergibt. Die aus den Reaktionsmischungen hergestellten Schaumstoffe haben verbesserte Grünfestigkeit beim Entformen mit verringerten, und in den meisten Fällen eliminierten, Fingerabdruckspuren („finger printing“). Schließlich haben bei Verwendung der bevorzugten Formulierungen die erzeugten Schaumstoffe hohe Reißfestigkeiten, hohe Dehnungen und niedrige Werte der bleibenden Verformung.

Im einzelnen umfassen die gegenüber Isocyanat reaktionsfähigen Gemische der vorliegenden Erfindung (A) mehr als 0 bis zu 3 Gew.-Teile, auf 100 Gew.-Teile der Komponenten B) und C), eines Amins der Formel



worin R eine geradkettige oder verzweigte C_3 - C_{10} -Alkylengruppe oder eine C_4 - C_{15} -alicyclische Gruppe ist, (B) mehr als 0 bis zu 40 Gew.-% einer relativ hochmolekularen, wenigstens zwei aromatisch gebundene primäre Aminogruppen enthaltenden Verbindung und

(C) 60 bis weniger als 100 Gew.-% einer oder mehrerer Polyether-polyhydroxyl-Verbindungen mit Hydroxyl-Funktionalitäten von 2 bis 3 und Molekulargewichten von etwa 1000 bis etwa 10000,

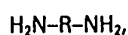
wobei die Gew.-% der Komponente B) und der Komponente C) sich zu insgesamt 100% addieren.

Die Komponente A) wird vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 2,5 Gew.-Teilen, mehr bevorzugt von 0,25 bis 2,0 Gew.-Teilen und am meisten bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 1,5 Gew.-Teilen, verwendet. Die Komponente B) wird vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 40 Gew.-%, und am meisten bevorzugt von 2,5 bis 20 Gew.-%, verwendet, wobei die Komponente C) vorzugsweise in einer Menge von 60 bis 99,5 Gew.-%, und am meisten bevorzugt von 80 bis 97,5 Gew.-%, verwendet wird. Die bevorzugten und am meisten bevorzugten Bereiche erzeugen Schaumstoffe mit insgesamt den besten physikalischen Eigenschaften. Die Schaumstoffe der vorliegenden Erfindung werden dadurch hergestellt, daß die vorstehende Reaktionsmischung mit einem Polymethylenpoly(phenylisocyanat), das etwa 40 bis etwa 85 Gew.-%

Methylendibis(phenylisocyanat) enthält, oder einem Prepolymer eines solchen Isocyanats hergestellt, wobei ein solches Prepolymer einen Isocyanatgehalt von etwa 15 bis etwa 30 Gew.-% hat. Die hierin brauchbaren Isocyanate sind allgemein bekannt und werden durch Umsetzung von Phosgen mit Anilin/Formaldehyd-Kondensaten hergestellt. Bekannte Verfahren zur Herstellung der Anilin/Formaldehyd-Kondensate und die resultierenden Polyisocyanate sind in der Literatur und in vielen Patenten, beispielsweise den US-PS 2683730, 2950263, 3012008, 3344162 und 3362979, beschrieben. Zusätzlich brauchbare Isocyanate sind in der US-PS 4256849 beschrieben, auf deren Offenbarung hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Brauchbare Prepolymere sind in der US-PS 4261852 beschrieben, auf deren Offenbarung hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Im allgemeinen beträgt der Isocyanatindex 60 bis 140, vorzugsweise 90 bis 120.

Die Komponente A) des vorliegenden Reaktionsgemischs ist ein Amin der Formel



worin R eine geradkettige oder verzweigte C₃-C₁₀-Alkylengruppe oder eine C₄-C₁₅-alicyclische Gruppe ist. Zu brauchbaren Diaminen zählen die verschiedenartigen geradkettigen oder verzweigten Isomeren von Diaminopropan, Diaminobutan, Diaminopentan, Diaminohexan, Diaminoheptan, Diaminooctan, Diaminononan und Diaminodecan. Zu speziellen brauchbaren Diaminen zählen 1,2- und 1,3-Diaminopropan, 1,3-, 2,3- und 1,4-Diaminobutan, 1,2-Diamino-2-methylpropan, 1,5-Diaminopentan, 1,4-Diamino-1-methylbutan, 1,4-Diamino-2-methylbutan, 1,3-Diamino-1-ethylpropan, 1,3-Diamino-1,1-dimethylpropan, 1,3-Diamino-1,2-dimethylpropan, 1,3-Diamino-2,2-dimethylpropan, 1,5-Diamino-2-methylpentan, 1,6-Diaminohexan und dergleichen. Zu geeigneten alicyclischen Diaminen zählen die verschiedenartigen Isomeren von Diaminocyclobutan, Diaminocyclopentan, Diaminocyclohexan, Diaminocycloheptan, Diaminocyclooctan und Diaminocyclononan. Ebenso von Nutzen sind die Diamino-1-methylcyclohexane, die Methylen-bis(cyclohexylamine), die Diamino-1-methylcyclopentane, die Diaminodimethylcyclohexane, Isophorondiamin und dergleichen. Gegenwärtig wird bevorzugt, diejenigen Diamine zu verwenden, in denen R eine kettenverzweigte Alkylengruppe ist. Das am meisten bevorzugte Material ist 1,5-Diamino-2-methylpentan.

Die Komponente B) des Reaktionsgemischs ist eine relativ hochmolekulare Verbindung, die wenigstens zwei aromatisch gebundene primäre Amingruppen enthält. Das Molekulargewicht des hierin verwendeten aromatischen primärenamins hängt von dem speziellen Typ des erzeugten Schaumstoffs ab, beträgt jedoch im allgemeinen 300 bis 10000 und vorzugsweise 500 bis 6000. Das aromatische primäre Amin enthält wenigstens zwei aromatisch gebundene primäre Aminogruppen und vorzugsweise 2 bis 4 aromatisch gebundene primäre Aminogruppen. Die aromatische primäre Aminverbindung kann im wesentlichen jede beliebige Struktur haben, sofern sie keine Substituenten enthält, die in unerwünschter Weise die Isocyanat/Amin-Reaktion stören. Besonders bevorzugt sind Polyamine, die durch Hydrolysieren einer Isocyanatverbindung mit einem Isocyanatgruppengehalt von 0,5 bis 40 Gew.-% hergestellt sind. Die am meisten bevorzugten Polyamine werden dadurch hergestellt, daß zuerst ein 2 bis 4 Hydroxylgruppen enthaltender Polyether mit einem Überschuß eines aromatischen Polyisocyanats zur Bildung eines isocyanatendständigen Prepolymers umgesetzt wird und danach die Isocyanatgruppen durch Hydrolyse in Amingruppen umgewandelt werden. Verfahren für die Herstellung brauchbarer Polyamine auf dem Wege von Techniken der Hydrolyse von Isocyanatgruppen sind in den US-PS 4386318, 4456730, 4472568, 4501873, 4515923, 4525534, 4540720, 4578500 und 4565645, der EP-PS 097299 und der DE-OS 3948419 beschrieben, auf deren sämtliche Offenbarungen hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Ähnliche Produkte sind auch beschrieben in den US-PS 4506039, 4525590, 4532266 und 4532317 und in den US-Patentanmeldungen Serial No. 437,641, eingereicht am 19. Oktober 1982; 778,656, eingereicht am 23. September 1985; 895,629, eingereicht am 11. August 1986; 908,535, eingereicht am 16. September 1986, und 916,923, eingereicht am 9. Oktober 1986. In dem Fall, in dem ein basisches Material während der Hydrolyse des Amins verwendet wird, das als Trimerisations-Katalysator wirken würde, und sofern das basische Material nicht entfernt wird, sobald die Hydrolysereaktion beendet ist, sollte ein saures Material wie Benzoylchlorid zugegeben werden, entweder vor oder kurz nach der Zugabe des Amins zu dem Isocyanat.

Ebenfalls brauchbar sind Verbindungen, die durch Umsetzung des entsprechenden Polyols mit einer halogenierten Nitrobenzol-Verbindung wie o- oder p-Nitrochlorobenzol oder Dinitrochlorobenzol und nachfolgende Reduktion der Nitrogruppe(n) zum Amin hergestellt werden, wie sie in der US-Patentanmeldung Serial No. 183,556, eingereicht am 19. April 1988, und in der EP-OS 0268849, veröffentlicht am 1. Juni 1988, beschrieben sind.

Die am meisten bevorzugten Polyamine enthalten 2 bis 4 Aminogruppen und haben Molekulargewichte von 350 bis 6000. Die Komponente C) umfaßt eine oder mehrere Polyetherpolyhydroxyl-Verbindungen mit Hydroxyl-Funktionalitäten von 2 bis 3 und Molekulargewichten von etwa 1000 bis etwa 10000 und vorzugsweise etwa 2000 bis etwa 6000. Solche Polyether sind in der Fachwelt allgemein bekannt. Diese Polyether können durch Polymerisieren von Epoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorohydrin in Gegenwart von Lewis-Katalysatoren wie BF₃ erhalten werden. Die Polymerisation kann auch durch Addition von Epoxiden (vorzugsweise Ethylen- und/oder Propylenoxid), entweder im Gemisch oder nacheinander, zu Verbindungen, die reaktionsfähige Wasserstoffatome enthalten, wie Wasser oder Alkohole erfolgen. Zu Beispielen für geeignete reaktionsfähige Verbindungen zählen Ethylenglycol, 1,3- und 1,2-Propylenglycol, Trimethylolpropan, Glycerin und dergleichen. Ebenfalls brauchbar sind die Polyether, die hochmolekulare Polyaddukte und Polykondensate oder Polymere in feindispersierter oder gelöster Form enthalten. Solche Polyether können durch Polyadditionsreaktionen (beispielsweise Reaktionen zwischen Polyisocyanaten und aminofunktionellen Verbindungen) und Polykondensationsreaktionen (beispielsweise zwischen Formaldehyd und Phenolen und/oder Aminen) in den obenbeschriebenen Polyethern in situ erhalten werden. Solche Verfahren sind beschrieben in den DE-AS 1168075 und 1260142 und in den DE-OS 2324134, 2423984, 2512385, 2550796, 2550797, 2550833, 2550862, 2633293 und 2639254; siehe auch die US-PS 3325421, 4042537, 4089835, 4293470, 4296213 und 4374209. Ebenfalls brauchbar sind die sogenannten Polymer-Polyole, die durch Polymerisieren eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere in einem Polyether erhalten werden. Solche Polymer-Polyole sind in den US-PS 3383351, 3304273, 3523093, 3110685 sowie RE 28,715 und 29,118 beschrieben. Polymer-Polyole sind im Handel erhältlich von Bayer AG, BASF und Union Carbide. Ungeachtet des hierin verwendeten speziellen Polyethers wird es im allgemeinen bevorzugt, Polyether zu verwenden, die primäre Hydroxylgruppen enthalten.

Erfindungsgemäß werden Wasser und/oder leicht flüchtige organische Substanzen als Treibmittel verwendet. Zu geeigneten organischen Treibmitteln zählen beispielsweise Aceton, Ethylacetat und halogensubstituierte Alkane wie Methylenchlorid, Chloroform, Ethylidenchlorid, Vinylidenchlorid, Monofluorotrichloromethan, Chlorodifluormethan und Dichlorodifluormethan sowie Butan, Hexan, Heptan und Diethylether. Die Wirkung eines Treibmittels kann auch erzielt werden durch die Zugabe von Verbindungen, die sich bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur zersetzen und dabei Gase wie Stickstoff freisetzen, z. B. Azo-Verbindungen wie Azoisobuttersäurenitril. Weitere Beispiele für Treibmittel und die Verwendung von Treibmitteln sind bekannt und beschrieben worden, z. B. in „Kunststoff-Handbuch“, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Hochtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z. B. auf den Seiten 108 und 109, 432 bis 455 und 507 bis 510.

Katalysatoren werden erfindungsgemäß ebenfalls häufig verwendet. Die zugesetzten Katalysatoren sind im allgemeinen bekannt und umfassen tertiäre Amine wie Triethylamin, Tributylamin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N-Cocmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, N-Methyl-N'-dimethylaminoethylpiperazin, N,N-Dimethylbenzylamin, Bis-(N,N-diethylaminoethyl)adipat, N,N-Diethylbenzylamin, Pentamethyldiethylentriamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl-β-phenylethylidiamin, 1,2-Dimethylimidazol,

2-Methylimidazol und dergleichen. Ebenfalls brauchbar sind solche im Handel erhältlichen tertiären Amine wie Niax A 1 und Niax 107, erhältlich von Union Carbide; Thancat DD, erhältlich von Texaco; und dergleichen. Mannich-Basen, die an sich bekannt sind und aus sekundären Aminen wie Dimethylamin und Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd, oder Ketonen wie Aceton, Methylthylketon oder Cyclohexanon und Phenolen wie Phenol, Nonylphenol oder Bisphenol erhalten werden, können ebenfalls als Katalysatoren verwendet werden. Beispiele für Katalysatoren, die aus tertiären Aminen bestehen, die mit Isocyanatgruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome aufweisen, umfassen Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Ethyldiethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin und deren Reaktionsprodukte mit Alkylenoxiden wie Propylenoxid und/oder Ethylenoxid.

Silaamine mit Kohlenstoff-Silicium-Bindungen, wie sie z. B. in der DE-PS 1 229 290 und der US-PS 3 620 984 beschrieben sind, können ebenfalls als Katalysatoren verwendet werden. Zu Beispielen zählen 2,2,4-Trimethyl-2-silamorpholin und 1,3-Diethylaminoethyltetramethyldisiloxan.

Basische Stickstoffverbindungen wie Tetraalkylammoniumhydroxide, Alkalimetallhydroxide wie Natriumphenolat und Alkalimetallalkoholate wie Natriummethylat können ebenfalls als Katalysatoren verwendet werden. Auch Hexahydrotriazine sind geeignete Katalysatoren.

Metallorganische Verbindungen können erfindungsgemäß ebenfalls als Katalysatoren verwendet werden, insbesondere organische Zinnverbindungen. Die eingesetzten organischen Zinnverbindungen sind vorzugsweise Zinn(II)-Salze von Carbonsäuren wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octanoat, Zinn(II)-ethylhexanoat und Zinn(II)-laurat sowie Zinn(IV)-Verbindungen wie Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinmaleat oder Dioctylzinndiacetat. Alle die obengenannten Katalysatoren können naturgemäß in Form von Gemischen eingesetzt werden.

Weitere Beispiele für Katalysatoren, die erfindungsgemäß verwendet werden können, und Einzelheiten, die die Aktivität der Katalysatoren betreffen, sind bekannt und beschrieben, z. B. in „Kunststoff-Handbuch“, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Hochtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, Seiten 96 bis 102.

Sofern Katalysatoren verwendet werden, werden sie im allgemeinen in Mengen von etwa 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Hydroxylgruppen enthaltenden Polyether, eingesetzt.

Grenzflächenaktive Mittel wie Emulgatoren und Schaumstabilisatoren können erfindungsgemäß ebenfalls verwendet werden. Zu geeigneten Emulgatoren zählen z. B. die Natriumsalze der Ricinolsulfonate oder Salze von Fettsäuren mit Aminen wie Ölsäure-diethylamin oder Stearinsäure-diethanolamin. Alkalimetall- oder Ammoniumsalze von Sulfonsäuren wie Dodecylbenzolsulfonsäure oder von Dinaphthylmethandisulfonsäure oder von Fettsäuren wie Ricinolsäure oder von polymeren Fettsäuren können ebenfalls als grenzflächenaktive Additive verwendet werden.

Polyethersiloxane sind besonders geeignete Schaumstabilisatoren; von besonderem Nutzen sind diejenigen, die wasserlöslich sind. Diese Verbindungen haben im allgemeinen eine Polydimethylsiloxangruppe, die mit einem Copolymer von Ethylenoxid und Propylenoxid verknüpft ist. Schaumstabilisatoren dieser Art sind bekannt und beschrieben, z. B. in den US-PS 2 834 748, 2 917 480 und 3 629 308. Es kann jedoch vorteilhaft sein, das Verfahren gemäß der Erfindung ohne Schaumstabilisatoren durchzuführen.

Andere Additive, die erfindungsgemäß ebenfalls verwendet werden können, umfassen Reaktionsverzögerer, z. B. Substanzen, die in ihrer Reaktion sauer sind wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide; Zellregulatoren wie Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane; Pigmente; Farbstoffe; Flammverzögerungsmittel wie Trischloroethylphosphat, Triscresylphosphat oder Ammoniumphosphat und -polyphosphate; Stabilisatoren gegen Alterung und Verwitterung; Weichmacher; fungistatische und bakterio-statische Substanzen; und Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder gemahlene Kreide.

Andere Beispiele für geeignete grenzflächenaktive Additive, Schaumstabilisatoren, Zellregulatoren, Reaktionsverzögerer, Stabilisatoren, flammhemmende Mittel, Weichmacher, Farbstoffe, Füllstoffe und fungistatische und bakterio-statische Substanzen, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sowie Einzelheiten, die die Anwendung und die Wirkungsweise dieser Additive betreffen, sind bekannt und sind z. B. in „Kunststoff-Handbuch“, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Hochtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, auf den Seiten 103 bis 113, zu finden.

Erfindungsgemäß können die Komponenten mittels bekannter Verfahrensweisen zusammen zur Reaktion gebracht werden, wobei oft mechanische Vorrichtungen wie diejenigen, die in der US-PS 2 764 565 beschrieben sind, zum Einsatz kommen. Einzelheiten hinsichtlich der Vorrichtungen, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind in „Kunststoff-Handbuch“, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Hochtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, Seiten 121 und 205, zu finden.

Erfindungsgemäß wird die Reaktion des Schäumens zur Erzeugung von Schaumstoffprodukten oft im Inneren der Form durchgeführt. Bei diesem Verfahren wird die schäumbare Reaktionsmischung in eine Form eingeführt, die aus einem Metall wie Aluminium oder einem Kunststoffmaterial wie einem Epoxidharz gefertigt sein kann. Die Reaktionsmischung schäumt im Inneren der Form auf, wodurch das geformte Produkt erzeugt wird. Das Verfahren des Schäumens in Formen wird durchgeführt, um ein Produkt mit einer zellulären Struktur auf seiner Oberfläche zu erzeugen. Erfindungsgemäß kann das gewünschte Ergebnis dadurch erreicht werden, daß eine Menge der schäumbaren Reaktionsmischung eingeführt wird, die gerade ausreicht, die Form nach Beendigung der Reaktion mit dem Schaum zu füllen.

Sogenannte, in der Technik bekannte externe Formentrennmittel wie Siliconwachse und Öle werden häufig verwendet, wenn das Schäumen im Inneren der Formen durchgeführt wird. Das Verfahren kann auch mit Hilfe der sogenannten internen Formentrennmittel durchgeführt werden, gewünschtenfalls in Kombination mit äußeren Formentrennmitteln, z. B. beschrieben in den DE-OS 2 121 670 und 2 307 589.

Kalthärtende Schäume können ebenfalls erzeugt werden, wie in der GB-PS 1 162 517 und der DE-OS 2 153 086 beschrieben ist. Schäume können naturgemäß auch durch das Verfahren des Blocksäumens oder durch das in der Fachwelt bekannte Laminatorverfahren erzeugt werden. Die erfindungsgemäß erhältlichen Produkte können beispielsweise als Material für Polsterungen, Kissenlagen, stoßdämpfende Verkleidungen etc. verwendet werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert, die jedoch nicht als Beschränkung zu verstehen sind. In den Beispielen sind sämtliche Angaben von Teilen und Prozentzahlen auf das Gewicht bezogen, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiele

In den nachstehenden Beispielen wurden die folgenden Materialien verwendet:

- A) POLYOL A: Polyether aus glycerininitiiertem Propylenoxid/Ethylenoxid (Gewichtsverhältnis PO zu EO von etwa 5:1) mit einem Molekulargewicht von etwa 6000.
- B) POLYOL B: Polyether aus propylenglycolinitiiertem Propylenoxid/Ethylenoxid (Gewichtsverhältnis PO zu EO von etwa 7:1) mit einem Molekulargewicht von etwa 4000.
- C) POLYAMIN A: Polyamin, hergestellt durch (1) Bilden eines Prepolymers mit einem Isocyanatgruppengehalt von 3,6% durch Umsetzung von (a) 2,4-Toluoldiisocyanat mit (b) einem Propylenglycol/Propylenoxid-Addukt mit einer Hydroxylfunktionalität von 2 und einem Molekulargewicht von 2000 und (2) Hydrolysieren des Prepolymers in Anwesenheit von Dimethylformamid und Natriumformiat. Das resultierende Amin hatte eine Aminzahl von 44,5 und eine Viskosität bei 25°C von 11 500 mPas (cP).
- D) POLYAMIN B: Polyamin, hergestellt durch (1) Bilden eines Prepolymers mit einem Isocyanatgruppengehalt von 2,4 Gew.-% durch Umsetzung von (a) eines 80/20-Gemischs aus 2,4-Toluoldiisocyanat und 2,6-Toluoldiisocyanat mit (b) einem Polyether aus glycerininitiiertem Propylenoxid/Ethylenoxid mit einem Molekulargewicht von 4800, der 17,5% Ethylenoxideinheiten enthält und eine Hydroxylfunktionalität von 3 hatte, und (2) Hydrolysieren des Prepolymers in Anwesenheit von Dimethylformamid und Natriumformiat. Das resultierende Amin hatte eine Aminzahl von 30,5 und eine Viskosität bei 25°C von 15 000 mPas (cP).
- E) POLYAMIN C: Polyamin, hergestellt durch (1) Reaktion eines Polyethers aus glycerininitiiertem Propylenoxid/Ethylenoxid mit einem Molekulargewicht von 6000, der 13 Gew.-% Ethylenoxideinheiten enthält und eine Hydroxylfunktionalität von 3 hatte, mit p-Nitrochlorobenzol in Anwesenheit von Natriumhydroxid und Dimethylsulfoxid und (2) Reduzieren des resultierenden nitrophenylierten Polyethers über einem Raney-Nickel-Katalysator in einer 50%igen Methanollösung bei einem Wasserstoffdruck von 50 bar und einer Temperatur von 70°C. Das resultierende Amin hatte eine Aminzahl von 23 und eine Viskosität bei 25°C von 2 800 mPas (cP).
- F) POLYAMIN D (Vergleich): Difunktionaler Polyether mit terminalen primären Amingruppen und einem Molekulargewicht von etwa 5000, erhältlich von Texaco als Jeffamine T 5000.
- G) POLYAMIN E (Vergleich): Jeffamine D 2000, ein Polypropylenoxididiamin mit einem Molekulargewicht von 2000, erhältlich von Texaco.
- H) DYTEK A: 2-Methylpentamethyldiamin, erhältlich von Du Pont.
- I) SILOXAN: KS 43, ein niedermolekulares Polyoxymethylenpolysiloxan, erhältlich von Bayer AG.
- J) A4: Nix A-4, ein im Handel erhältlicher tert-Amin-Katalysator von Union Carbide.
- K) A1: Nix A-1, ein 70/30-Gemisch aus Bis(dimethylaminoethyl)ether und Dipropylenglycol, im Handel erhältlich von Union Carbide.
- L) A107: Nix A-107, das Ameisensäuresalz von Nix A 1, im Handel erhältlich von Union Carbide.
- M) LV: Dabco 33 LV, ein tert-Amin-Katalysator, erhältlich von Air Products.
- N) WASSER.
- O) ISOCYANAT: Mondur MRS-2.5, erhältlich von Mobay, ein etwa 75 Gew.-% Diisocyanat enthaltendes Polymethylenpoly(phenylisocyanat) mit einem Isocyanatgehalt von etwa 32,8%, einem Äquivalentgewicht von etwa 128 und einer Viskosität bei 25°C von etwa 25 mPas (cP).

In den Beispielen wurden die Komponenten der B-Seite in einen geeigneten Behälter genau eingewogen und mit Hilfe eines mit Luft betriebenen Dreiflügelrührers vermischt. Das resultierende Gemisch wurde dann in das Dosiergerät überführt. Das Dosiergerät wurde mit dem Gemisch gespült und auf den gewünschten Schaumindex kalibriert. Das Gemisch wurde mit dem Isocyanat unter Einsatz eines Hochdruckdosiergeräts (HENNECKE HK 100) und eines selbstreinigenden Mischkopfes HENNECKE MQ-12-2 vermischt. Die Prozeßeinstellungen waren wie folgt:

Temperatur B-Seite/Iso, F	80/80	26,7/26,7°C
Mischdruck B-Seite/Iso psi	2500/1 600	172,4/110,3 bar
Formtemperatur, F	130-150	54,4-65,7°C
Formtrennung	Brulin 2023	
Entformungszeit, min	3-5	

Die Reaktionsmischung wurde dann in eine Form von 38,1 cm × 38,1 cm × 10,2 cm (15 inch × 15 inch × 4 inch) (die vorher mit dem Formtrennmittel besprüht worden war) in einer Menge dosiert, die ausreichte, um die gewünschte Schaumdichte zu ergeben. Die Form wurde dann geschlossen, und das Schaumstoffteil wurde entformt, nachdem die Reaktion vollständig war. Die Teile wurden beschriftet und auf ihre physikalischen Eigenschaften geprüft. Die Teile wurden unter Standard-ASTM-Bedingungen (50% relative Luftfeuchtigkeit, 22,2°C [72°F]) sieben Tage lang gealtert. Die Teile wurden dann nach den Laboratoriumsverfahren gemäß ASTM 2406 getestet, wie sie in Chrysler MS-DC 634 spezifiziert sind. Die eingesetzten Formulierungen und die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt (sämtliche Mengen sind in Gew.-Teilen angegeben).

Tabelle

Beispiel	1	2	3	4
B-Seite				
Polyol A	33,5	30,3	27,25	30,5
Polyol B	60	60	60	60
Polyamin A	6,5	—	—	—
Polyamin B	—	9,7	—	—
Polyamin C	—	—	12,75	—
Polyamin D	—	—	—	6,65
Polyamin E	—	—	—	2,85
DYTEKA	0,5	0,5	0,5	1,0
Siloxan	0,85	0,85	0,85	0,85
Wasser	3,0	3,0	3,0	3,0
A4	1,25	1,25	1,25	1,25
A107	0,1	0,1	0,1	0,1
A1/LV = 1/0,5	0,15	0,125	—	—
A1/LV = 1/1,25	—	—	0,175	—
A1	—	—	—	0,1
Iso-Index	100	100	100	100
Ergebnisse				
Dichte (kg/m ³)	46,4	47,0	45,5	45,6
Zugfestigkeit (kPa)	175	176	185	188
Dehnung (%)	182	170	175	164
Reißfestigkeit (N/m)	289	276	265	313
Bleibende Verformung (%, bezogen auf ursprüngliche Verformung)				
2A50	17,2	16,8	18,2	15,4
2A75	26,7	17,0	12,6	13,0
2C50	17,2	17,4	14,0	16,2
2C75	13,8	12,5	13,6	13,4
ILD				
Dicke (mm)	123	123	123	123
25/25R (N/323cm ²)	201/178	191/170	189/169	195/175
50/50R (N/323cm ²)	347/310	335/302	333/301	345/313

Anmerkungen:

- (1) Die Zahlen hinter A 1/LV bezeichnen das Gewichtsverhältnis der beiden Katalysatoren.
- (2) Bei den Ergebnissen der bleibenden Verformung ist 2A der ursprüngliche Schaum, während 2C der gemäß der Chrysler-Spezifikation unter Feuchtbedingungen gealterte Schaum ist. 50 und 75 bezeichnen die prozentualen Verformungen für den Test. Im allgemeinen sind Werte von weniger als 30% wünschenswert, wobei der Wert desto besser ist, je niedriger die Prozentzahl ist.

Wenngleich die Erfindung im vorstehenden ausführlich zum Zweck der Erläuterung beschrieben ist, wird ausdrücklich festgestellt, daß solche Einzelheiten nur diesem Zweck dienen und daß dabei Abänderungen durch den Fachmann vorgenommen werden können, ohne daß dadurch vom Gedanken und dem Umfang der vorliegenden Erfindung abgewichen wird, soweit diese nicht durch die Ansprüche beschränkt sind.