



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 12 852 T2 2006.06.08

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 172 388 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 601 12 852.4

(96) Europäisches Aktenzeichen: 01 114 876.4

(96) Europäischer Anmeldetag: 29.06.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 16.01.2002

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 24.08.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 08.06.2006

(51) Int Cl.⁸: C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
614612 12.07.2000 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:
Bayer Corp., Pittsburgh, Pa., US

(72) Erfinder:
**Nodelman, Neil H., Upper St. Clair, US; Steppan,
David D., Gibsonia, US; Bushmire, Alan D.,
McDonald, US; Slack, William E., Moundsville, US**

(74) Vertreter:
**Feldhues, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,
51467 Bergisch Gladbach**

(54) Bezeichnung: **Mit Wasser verschäumte Polyurethanschaumstoffe niedriger Dichte für energieabsorbierende Anwendungen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Autostoßstangen dienen vor allem dazu, bei einem Zusammenstoß andere Funktionsteile des Autos zu schützen. Autostoßstangen und andere effektive energieabsorbierende Vorrichtungen sollten bei Stößen nachgeben und sich nach dem Aufprall zumindest teilweise oder auch vollständig erholen können. Außerdem müssen solche Strukturen Einschränkungen in Bezug auf Größe und Gewicht genügen, die üblicherweise von Fahrzeugherstellern oder Herstellern anderer Bauteile sowie durch bestehende oder geplante Leistungsstandards der Regierung vorgegeben werden.

[0002] Wie auf dem Gebiet der Erfindung allgemein bekannt ist, besteht fortlaufend Bedarf an der Entwicklung eines energieabsorbierenden Polyurethanschaumstoffs, der für Autostoßstangen geeignet ist und im Vergleich zu herkömmlichen Polyurethanschaumstoffen gute Festigkeitseigenschaften bei relativ geringer Dichte aufweist.

[0003] Die EP-A-572.833 beschreibt einen energieabsorbierenden harten Polyurethanschaumstoff, der das Reaktionsprodukt aus A) Verbindungen, die mit Isocyanat reaktive Hydroxylgruppen enthalten, B) einem organischen Isocyanat, C) einem Katalysator, D) Wasser als Treibmittel, E) einem Vernetzer und F) gegebenenfalls einem Tensid umfasst. Das Ziel bestand darin, die Verwendung von FKWs als Treibmittel zu verringern und schließlich zu eliminieren und stattdessen Wasser zu verwenden.

[0004] Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Polyurethanmaterials mit einer Kombination solcher vorteilhaften Eigenschaften.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0005] Um die oben genannten Bedürfnisse zu erfüllen, stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines energieabsorbierenden Schaumstoffs mit einer Dichte von weniger als 7 pcf (112 kg/m^3) bereit, der hervorragende Festigkeitseigenschaften aufweist und vor allem für Autostoßstangen geeignet ist. Das Verfahren umfasst allgemein die Schritte des Umsetzens (a) einer Polyisocyanatkomponente, ausgewählt aus der aus polymerem Diphenylmethandiisocyanat, Gemischen aus polymerem Diphenylmethandiisocyanat (PMDI) und MDI sowie Gemischen aus polymerem Diphenylmethandiisocyanat und allophanatmodifiziertem MDI und/oder urethanmodifiziertem MDI (ein Präpolymer, erhältlich als Mondur PF von der Bayer Corporation) bestehenden Gruppe, mit (b) einer Polyolkomponente. Die Polyolkomponente umfasst (1) 12 bis 45 Gewichtsteile eines Diols mit einem Molekulargewicht von weniger als 300; (2) eine Vernetzerkomponente mit einer Funktionalität von über 2, einem Molekulargewicht im Bereich von 92 bis 1.000, worin das Verhältnis zwischen der OH-Zahl des Diols und der OH-Zahl des Vernetzers 1 bis 10 beträgt; (3) 40 bis 75 Teile einer Polyetherkomponente mit einer Funktionalität von 1,5 bis 3,5 und einem Molekulargewicht von 2.000 bis 12.000; (4) 0,1 bis 3,0 Teile eines zellöffnenden Tensids und (5) 1 bis 3 Teile Wasser, bezogen auf 100 Teile der Polyolkomponente, worin die Mengen der Komponenten 1), 2), 3) und 4) insgesamt 100 Teile ergeben. Diese und weiter Merkmale, Aspekte und Vorteile der Erfindung werden durch die nachstehende Beschreibung und die beiliegenden Ansprüche klarer ersichtlich.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0006] Die Polyisocyanate, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind modifizierte und unmodifizierte Polyisocyanate, die Fachleuten auf dem Gebiet der Erfindung bekannt sind. Im Allgemeinen umfasst die Polyisocyanatkomponente ein polymeres Diphenylmethandiisocyanat (polymeres MDI). Die Polyisocyanatkomponente enthält vorzugsweise Gemische aus polymerem MDI und anderen Isocyanaten, die aus folgender Gruppe ausgewählt sind: 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Gemische aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, modifizierte Diphenyldiisocyanat-Präpolymere, einschließlich allophanatmodifiziertes MDI. Die NCO-Funktionalität dieser Isocyanate beträgt im Allgemeinen zumindest 2. In einer Ausführungsform weist die Isocyanatkomponente eine NCO-Funktionalität von 2,3 bis 2,7 auf. Diese Isocyanate sind allgemein bekannt und von kommerziellen Lieferanten wie der Bayer Corporation erhältlich. Die Polyisocyanatkomponente ist im Allgemeinen in einer solchen Menge vorhanden, dass der NCO:OH-Index zumindest etwa 0,8 beträgt.

[0007] Die Polyolkomponente umfasst im Allgemeinen 12 bis 45 Gewichtsteile eines Diols mit einem Molekulargewicht von weniger als 300. Gemische unterschiedlicher Verbindungen, die zwei Hydroxylgruppen enthalten und ein Molekulargewicht von weniger als 300 aufweisen, können ebenfalls verwendet werden. Beispiele für solche Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht sind Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,4-

und 2,3-Butylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Dibrombutandiol (US-Patent 3.723.392), Diethylenglykol, Dipropylenglykol. 2-Methyl-1,3-propandiol ist ein bevorzugtes Diol.

[0008] Die Vernetzerkomponente der Polyolkomponente weist im Allgemeinen eine Funktionalität von über 2 und ein Molekulargewicht im Bereich von 92 bis 1.000 auf, sodass das Verhältnis zwischen der OH-Zahl des Diols und der OH-Zahl des Vernetzers 1 bis 10 beträgt. Beispiele für geeignete Vernetzer umfassen bekannte Polyole, wie beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,6-Hexantriol, 1,2,4-Butantriol und Trimethylethan, sowie geeignete hydroxylhältige Polyether, Polyester, Polyacetale, Polycarbonate, Polyesterether, Polythioether, Polyamide, Polyesteramide, Polysiloxane, Polybutadiene und Polyketone. Ein bevorzugter Vernetzer umfasst ein Propylenoxid/Ethyleniamin-Addukt mit einer OH-Zahl von 450 bis 850.

[0009] Die Polyetherkomponente umfasst einen Polyether oder ein Gemisch aus Polyethern, die im Allgemeinen in einer Menge im Bereich von 40 bis 75 Teilen vorhanden sind, und weist eine Funktionalität von 1,5 bis 4 und ein Molekulargewicht von 2.000 bis 8.000 auf. Diese Polyether können als Reaktionsprodukt eines oder mehrerer Alkylenoxide, wie beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Gemischen zweier oder mehrerer solcher Oxide, mit einem aktiven Wasserstoff enthaltenden Initiator mit einer Funktionalität von 2 oder mehr erhalten werden. Ein nicht einschränkendes Beispiel für ein im Handel erhältliches Diol, das als erstes Polyol gemäß vorliegender Erfindung verwendet werden kann, ist MULTRANOL 9111 von der Bayer Corporation.

[0010] Die zellöffnenden Silicon-Tenside, die in Mengen von 0,1 bis 3 Teilen verwendet werden, sind auf dem Gebiet der Erfindung bekannt. Polyethersiloxane sind als zellöffnende Siliconenside speziell geeignet. Diese Verbindungen weisen im Allgemeinen eine Polydimethylsiloxangruppe auf, die an ein Copolymer von Ethylenoxid mit Propylenoxid gebunden sind. Beispiele für geeignete zellöffnende Silicon-Tenside umfassen die als L-3801 und L3802 von WITCO vertriebenen.

[0011] Die Tenside der vorliegenden Erfindung weisen die allgemeine durchschnittliche Formel $M^*D_xD''_yM^*$ auf, worin

$M^*(CH_3)_3SiO_{1/2}$ oder $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$ ist;

$D(CH_3)_2SiO_{2/2}$ ist;

$D''(CH_3)(R)SiO_{2/2}$ ist;

$x = 81$ bis 220 ist, $y = 8$ bis 40 ist und $D/(D'' + M^*) \leq 10$ ist (worin $M^* = R(CH_3)_2SiO_{1/2}$ ist); R ein polyetherhältiger Substituent ist, der von einer Mischung bestimmter Polyether herröhrt, die aus zwei unterschiedlichen Gruppen so ausgewählt sind, dass die mittlere Molekülmasse 1100 bis 1800 beträgt. Solche Tenside weisen im Allgemeinen ein durchschnittliches Molekulargewicht von mehr als 9.000 und ein Silicon-Polyoxyalkylenoxid-Copolymer auf, das aus zwei Polyethern besteht. Solche Tenside sind allgemein bekannt und können gemäß den im US-Patent 5.489.617, das zur Gänze durch Verweis hierin aufgenommen ist, beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

[0012] Das Reaktionsgemisch enthält außerdem zumindest einen tertiären Amin-Katalysator zur Katalyse der Reaktion zwischen Isocyanatgruppen und Hydroxylgruppen (d.h. einen Urethankatalysator) in einer Menge von 0,2 bis 3 Teilen. Diese Katalysatoren sind allgemein bekannt und umfassen tertiäre Amine, wie beispielsweise Triethylamin, Tributylamin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N-Kokosalkylmorpholin, N,N,N',N"-Tetramethylethylendiamin, 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethylaminoethylpiprazin, N,N-Dimethylbenzylamin, Bis(N,N-diethylaminoethyl)adipat, Dimethylethanolamin, Ameisensäuresalz von Bisdimethylaminoethylether, N,N-Diethylbenzylamin, Pentamethyldiethylentriamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N"-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl-β-phenylethylamin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol und dergleichen. Außerdem sind im Handel erhältliche tertiäre Amine geeignet, wie beispielsweise Niax A1 und Niax A107 von WITCO; Thancat DD von Texaco; und dergleichen. Aminokatalysatoren mit verzögter Wirkung oder wärmeaktivierte Aminkatalysatoren, wie beispielsweise Aminkatalysatoren, die mit einer Säure, wie z.B. Ameisensäure, blockiert sind, können ebenfalls verwendet werden. Wasser wird in einer Menge von 1 bis 3 Teilen, bezogen auf 100 Teile der Polyolkomponente, verwendet, worin die Mengen der Komponenten (1), (2), (3) und (4) insgesamt 100 Teile ergeben.

[0013] Gegebenenfalls kann ein Organometall-Katalysator in einer Menge von 0.01 bis 0.5 Teilen verwendet werden. Beispiele für geeignete Organometall-Katalysatoren umfassen Organometallverbindungen von Zinn. Geeignete Organozinnkatalysatoren umfassen Verbindungen, wie beispielsweise Zinnacetat, Zinnoctoat, Zinnethylethanat, Zinoleat, Zinnlaurat, Dimethylzinnlaurat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndichlorid, Dimethylzinndichlorid, Dibutylzinndiacetat, Diethylzinndiacetat, Dimethylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Diethylzinndilaurat,

Dimethylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat, Dimethylzinnmaleat, Dioctylzinndiacetat, Dioctylzinndilaurat, Di-(2-ethylhexyl)zinnoxid usw. Zinnkatalysatoren mit verzögter Wirkung oder wärmeaktivierte Zinnkatalysatoren können ebenfalls verwendet werden. Solche Katalysatoren können aus Katalysatoren wie beispielsweise Dibutylzinndimercaptid, Dibutylzinndiisooctylmercaptoacetat, Dimethylzinndimercaptid, Dibutylzinndilaurylmercaptid, Dimethylzinndilaurylmercaptid, Dimethylzinndiisooctylmercaptoacetat, Di(n-butyl)zinnbis(isoocetylmercaptoacetat) und Di(isoocetyl)zinnbis(isoocetylmercaptoacetat) ausgewählt sein, die allesamt von der Witco Chemical Corp. vertrieben werden.

[0014] Die Energieabsorptionseigenschaften der Schaumstoffe können beurteilt werden, indem die Stauchfestigkeit und dynamische Aufpralleigenschaften der Schaumstoffe bestimmt werden. Die Stauchfestigkeit eines Schaumstoffs kann mithilfe jedes beliebigen geeigneten Verfahrens bestimmt werden, beispielsweise gemäß den bekannten ASTM-Tests mit Instron-Zugeinrichtungen. Um die dynamischen Aufpralleigenschaften eines Schaumstoffs zu bestimmen kann beispielsweise ein speziell für diesen Fall konstruierter dynamischer Aufprallschlitten gemäß dem Verfahren verwendet werden, wie es beispielsweise im US-Patent 5.847.014 beschrieben und in D. F. Sounik, D. W. McCullough, J. L. Clemons und J. L. Liddle, Dynamic Impact Testing of Polyurethane Energy-Absorbing (EA) Foams, SAE Technical Paper No. 940879 (1994), genauer erläutert ist, die durch Verweis in ihrer Gesamtheit hierin aufgenommen sind. Dynamische Aufpralleigenschaften umfassen die maximale Aufprallkraft, die durch eine Schaumstoffprobe übertragen wird, und die maximale Verformung, also die Gesamtdistanz, die die aufschlagende Spitze eines Schlittens in die Schaumstoffprobe eindringt. Im Allgemeinen gilt, je größer die Verformung, desto schwächer (oder weicher) der Schaumstoff. Die Restenergie des Schlittens drückt sich als maximale Kraft bei maximaler Verformung aus, wenn der Schlitten und der zusammengepresste Schaumstoff gegen eine Wand schlagen. Weichere Schaumstoffe weisen im Allgemeinen höhere maximale Aufprallkräfte auf, da solche Schaumstoffe die Energie des Aufprallschlittens nicht so stark absorbieren wie Schaumstoffe mit besseren Energieabsorptionseigenschaften.

[0015] Die Erfindung bringt bisher nicht gegebene Vorteile mit sich. Die Polyurethanschaumstoffe dieser Erfindung weisen im Vergleich zu handelsüblichen Polyurethanschaumstoffen gute Energieabsorptionseigenschaften bei geringer Dichte auf. Es ist nun möglich, eine Verringerung der Polyurethandichte um beispielsweise 20 % zu erzielen, ohne an Aufpralleigenschaften zu verlieren.

[0016] Die Schaumstoffe der Erfindung weisen hervorragende Eigenschaften auf, und sie ermöglichen die Herstellung von Autostoßdämpfern, die den Einschränkungen in Bezug auf Größe und Gewicht genügen, die üblicherweise von Fahrzeugherstellern oder Herstellern anderer Bauteile sowie durch bestehende oder geplante Leistungsstandards der Regierung vorgegeben werden. Autostoßdämpfer, die mit dem Schaum der Erfindung hergestellt werden, weisen hervorragende Energieabsorptionseigenschaften auf und sind in der Lage, bei Stößen nachzugeben und sich nach dem Aufprall zumindest teilweise oder auch vollständig zu erholen. Es versteht sich, dass, obwohl die Erfindung sich vorzugsweise um einen Schaumstoff (oder ein Verfahren zur Herstellung eines Schaumstoffs) handelt, der für Autostoßdämpfer geeignet ist, dieser Schaumstoff auch für andere Anwendungen verwendet werden kann.

[0017] Nachstehend wird die Erfindung anhand einiger veranschaulichender Beispiele genauer erläutert, worin sich, sofern nicht anders angegeben, alle Teile und Prozentangaben auf das Gewicht beziehen.

BEISPIELE

MATERIALIEN

[0018] Die folgenden Materialien wurden in den Beispielen verwendet:

- A) ein nicht gefülltes Polyetherpolyol, das auf Glycerin, Propylenoxid und Ethylenoxid (17 Gew.-%) basiert und eine OH-Zahl von 35 aufweist, erhältlich als Multranol 9143 von der Bayer Corporation;
- B) ein Polyether mit einem Molekulargewicht von 4.000, der auf Propylenglykol, Propylenoxid und Ethylenoxid (20 Gew.-%) basiert und eine Viskosität bei 25 °C von 720–920 cP aufweist, erhältlich als Multranol 9111 von der Bayer Corporation;
- C) ein Propylenoxid/Ethylendiamin-Addukt mit einer OH-Zahl von 630, erhältlich als Multranol 4050 von der Bayer Corporation;
- D) MP-Diol, 2-Methyl-1,3-propandiol;
- E) DETDA, Diethyltoluoldiamin;
- F) TEOA: Triethanolamin (ein Addukt von Ammoniak und 3 Mol Ethylenoxid);
- G) DEOA: Diethanolamin (Addukt von Ammoniak und 2 Mol Ethylenoxid);
- H) Wasser;

- I) ein Silicontensid, erhältlich als L-3801 von WITCO;
- J) ein Silicontensid, erhältlich als L-3802 von WITCO;
- K) 70 % Bis(dimethylaminoethyl)ether, erhältlich als Niax A-1 von WITCO;
- L) ein 70:30-Gemisch aus polymerem Diphenylmethandiisocyanat (polymerem MDI) (Mondur MR) und einem modifizierten Diphenylmethandiisocyanat-Präpolymer, erhältlich als Mondur PF von der Bayer Corporation;
- M) polymeres Diphenylmethandiisocyanat (polymeres MDI), erhältlich als Mondur MR von der Bayer Corporation;
- N) ein 90:10-Gemisch aus polymerem Diphenylmethandiisocyanat (polymerem MDI) (Mondur MR) und einem modifizierten Diphenylmethandiisocyanat-Präpolymer, erhältlich als Mondur PF von der Bayer Corporation;
- O) ein 74:26-Gemisch, das polymeres MDI, erhältlich als Mondur MR von der Bayer Corporation, und ein auf Isobutanol basierend allophanatmodifiziertes MDI mit 27 % NCO enthält.

[0019] Durch Kombination der jeweiligen Polyisocyanatkomponente und mit Isocyanat reaktiven Komponenten wurden mithilfe einfacher Mischverfahren Formulierungen hergestellt.

[0020] Um die geschäumten Blöcke herzustellen, wurde eine Hochdruckschäummaschine zur Herstellung von 10" × 10" × 2,5" großen Formblöcken verwendet, die mit zwei (2) Axialkolbenpumpen REXROTH 12 und einem Mischkopf HENNECKE mQ-8 ausgestattet war. Die Teile wurden in einem offenen Gießverfahren in einer Aluminiumform hergestellt. Der Einspritzdruck betrug 135 bar auf der Polyolseite und 145 bar auf der Isocyanatseite. Der Durchsatz im Mischkopf wurde bei 136 g/s gehalten. Die Polyolmischung wurde im angegebenen Verhältnis hergestellt und zusammen mit dem Isocyanat auf eine Temperatur von 30 °C erhitzt. Alle Blöcke wurden nach drei Minuten aus der Form entfernt, und Chemtrend RCTW A-6040 wurde als äußeres Formtrennmittel verwendet.

[0021] In der nachstehenden Tabelle 1 sind die Formulierungen angeführt, die in den angegebenen Beispielen verwendet wurden. Die im Vergleichsbeispiel verwendete Formulierung ist eine Standardformulierung, die zur Herstellung von energieabsorbierenden Schaumstoffen verwendet wird. In Tabelle 2 sind der verwendete NCO:OH-Index sowie die Formdichte der hergestellten Schaumstoffe zusammengefasst.

Material	Vergleich	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
A	70,8			
B		62,1	62,5	62,2
C	20,0	12,0	12,0	12,0
D		21,2	21,0	21,5
E	2,5			
F	2,3			
G	2,5	0,5	0,5	0,5
H	1,8	1,5	1,8	1,6
I		1	1	1
J		0,2	0,2	0,2
K	0,2	1,0	1,0	1,0
L	91,4			
M		112,0		
N			119,0	
O				118,6

TABELLE 1

NCO:OH-Index	102	102	102	102
Dichte nach dem Formen, pcf (kg/m ³)	7 (112)	5,5 (88)	5,5 (88)	5,5 (88)

TABELLE 2

[0022] Um die Stauchfestigkeit der Schaumstoffe zu bestimmen, wurde die quasistatische Stauchung (Stauchfestigkeit) (CLD 50 % voller Block (psi)) mithilfe einer Instron-Zugeinrichtung mit einer 10.000-Pfund-Kompressionszelle der 4200-Serie gemäß ASTM D 1621-94, modifiziert für eine Vollblockmessung, getestet. Im Allgemeinen gilt, je höher die Zahl, desto höhere Stauchfestigkeit wies der Schaumstoff auf.

[0023] Um die dynamischen Aufpralleigenschaften der Schaumstoffe zu bestimmen, wurde ein speziell für diesen Fall konstruierter dynamischer Aufprallschlitten gemäß dem Verfahren verwendet, wie es in D. F. Sounik, D. W. McCullough, J. L. Clemons und J. L. Liddle, Dynamic Impact Testing of Polyurethane Energy-Absorbing (EA) Foams, SAE Technical Paper No. 940879 (1994), genauer erläutert ist. Der dynamische Aufprallschlitten wurde von der Hennecke Machinery Group entworfen und bestand aus einem horizontalen dynamischen Hochgeschwindigkeitsschlitten, der mit einer Geschwindigkeit von bis zu 33 mph auf eine Schaumstoffprobe aufprallen sollte. In den Beispielen war der bewegliche Schlitten (Stoßkörper) zylindrisch und wog 132 Pfd. (59,4 kg). In Tabelle 3 sind die physikalischen Eigenschaften der Schaumstoffe aufgelistet. In Tabelle 4 sind die Auswirkungen des Schlittenaufpralls auf die Schaumstoffe zusammengefasst.

[0024] Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, dass die gemäß der Erfindung hergestellten Schaumstoffe (Beispiele 1–3) eine höhere Stauchfestigkeit aufwiesen als die Schaumstoffe des Vergleichsversuchs, obwohl sie eine geringere Dichte besaßen.

[0025] Die Ergebnisse in Tabelle 4 zeigen, dass die maximale Verformung der Schaumstoffe, die gemäß vorliegender Erfindung hergestellt worden waren, geringer war als die maximale Verformung des Schaumstoffs des Vergleichsversuchs. Da Schaumstoffe mit steigender Verformung schwächer (oder weicher) werden, wiesen die gemäß vorliegender Erfindung hergestellten Schaumstoffe trotz ihrer geringen Dichte bemerkenswerte Energieabsorptionseigenschaften auf. Außerdem zeigen die Ergebnisse, dass die gemäß vorliegender Erfindung hergestellten Schaumstoffe eine ähnliche Elastizität aufwiesen wie der Schaumstoff des Vergleichsbeispiels.

[0026] Es zeigte sich, dass die Effizienz der gemäß vorliegender Erfindung hergestellten Schaumstoffe mit 82,9, 82,5 und 83,2 % dem Wert von 85 % des Schaumstoffs des Vergleichsbeispiels nahe kam. Solch eine relativ geringe Effizienzen (im Vergleich zu einer Effizienz von 100 %) weist darauf hin, dass die Schaumstoffe elastisch waren, was für Anwendungen als Autostoßdämpfer eine gewünschte Eigenschaft darstellt. Außerdem zeigte sich, dass die Enddicke der gemäß vorliegender Erfindung hergestellten Schaumstoffe ähnlich war wie die Dicke von Schaumstoffen des Vergleichsbeispiels. Solch ähnliche Dicken weisen darauf hin, dass die gemäß vorliegender Erfindung hergestellten Schaumstoffe sich nach einem Aufprall gut erholteten.

Physikalische Eigenschaften	Vergleich	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Kerndichte, pcf (kg/m ³) ASTM D 3574A	6,28 (100,48)	5,08 (81,28)	4,96 (79,36)	5,09 (81,44)
offene Zellen, %	7,3	18,6	12,1	14,9
Stauchfestigkeit, psi				
10 %	45,91	51,04	54,03	51,63
50 %	65,11	60,49	62,49	61,58
70 %	108,81	106,83	107,31	108,55
Zugfestigkeit, psi ASTM D 3574E	73,0	80,9	77,7	76,0
Bruchdehnung, %	12,8	12,4	11,1	11,4
Die-"C"- Reißfestigkeit, pli ASTM D 624	8,5	9,3	10,8	10,9

TABELLE 3

SCHLITTEAUFPRALL, zylindrischer Kopf (6") 132 Pfd. Stoßkörper mit 13 mph				
	Vergleich	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
max. Kraft, Pfd.	8358	7733	7844	7965
max. Verformung, Zoll	1,98	1,96	1,93	1,90
Effizienz, %	85,3	82,9	82,5	83,2
Riss nach Aufprall	3 von 5	5 von 5	3 von 5	0 von 5
Blockdicke nach Aufprall, Zoll	2,30	k.A.	2,30	2,25

TABELLE 4

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines energieabsorbierenden Schaumstoffs mit einer Dichte von weniger als 7 pcf (112 kg/m³), umfassend die Schritte des Umsetzens:

(a) einer Polyisocyanatkomponente, die ein aus der aus polymerem Diphenylmethandiisocyanat, Gemischen aus polymerem Diphenylmethandiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat, Gemischen aus polymerem Diphenylmethandiisocyanat und allophanatmodifiziertem Diphenylmethandiisocyanat bestehenden Gruppe ausgewähltes Element umfasst; mit

(b) einer Polyolkomponente, die Folgendes umfasst:

(1) 12 bis 45 Gewichtsteile eines Diols mit einem Molekulargewicht von weniger als 300;

(2) eine Vernetzerkomponente mit einer Funktionalität von über 2, einem Molekulargewicht im Bereich von 92 bis 1.000, worin das Verhältnis zwischen der OH-Zahl des Diols und der OH-Zahl des Vernetzers 1 bis 10 beträgt;

(3) 40 bis 75 Teile einer Polyetherkomponente mit einer Funktionalität von 1,5 bis 4 und einem Molekulargewicht von 2.000 bis 12.000;

(4) 0,1 bis 3,0 Teile eines zellöffnenden Tensids der Formel $M^*D_xD''_yM^*$, worin

M^* ($\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ oder $R(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ ist;

D ($\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ ist;

D'' ($\text{CH}_3)(R)\text{SiO}_{2/2}$ ist;

$x = 81$ bis 220 ist, $y = 8$ bis 40 ist und $D/(D'' + M^*) \leq 10$ ist, worin $M^* = R(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ ist; R ein polyetherhältiger Substituent ist, der von einer Mischung aus bestimmten Polyethern herrührt, die aus zwei unterschiedlichen Gruppen ausgewählt sind, worin die mittlere Molekulmasse 1100 bis 1800 beträgt;

(5) 1 bis 3 Teile Wasser, bezogen auf 100 Teile der Polyolkomponente, worin die Mengen der Komponenten (1), (2), (3) und (4) insgesamt 100 Teile ergeben; und

(6) einen tertiären Aminkatalysator in einer Menge von 0,2 bis 3,0 Teilen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Diol ein Element umfasst, das aus der aus Ethylen glykol, 1,2-Pro pylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 2,3-Butylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Dibrombutandiol, Diethylenglykol und Dipropylenglykol bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Vernetzerkomponente ein Element umfasst, das aus der aus Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,6-Hexantriol, 1,2,4-Butantriol, Trimethylethan, hydroxylhaltigen Polyethern, Polyestern, Polyacetalen, Polycarbonaten, Polyesterethern, Polythioethern, Polyamiden, Polyesteramiden, Polysiloxanen, Polybutadienen und Polyacetonen bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, worin die tertiäre Aminkomponente ein Element umfasst, das aus der aus Triethylamin, Tributylamin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N-Kokosalkylmorpholin, N,N,N',N"-Tetramethylthylethylendiamin, 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, Dimethylethanolamin, dem Ameisensäuresalz von Bisdimethylaminoethyläther, N,N,N',N"-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl-β-phenylethylamin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol und Aminkatalysatoren mit verzögter Wirkung oder wärmeaktivierten Aminkatalysatoren bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Polyolkomponente weiters 0,01 bis 0,5 Teile eines Organozinnka-

talyzers enthält.

6. Energieabsorbierender Schaumstoff, umfassend das Reaktionsprodukt aus:

(a) einer Polyisocyanatkomponente, die ein aus der aus polymerem Diphenylmethandiisocyanat, Gemischen aus polymerem Diphenylmethandiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat sowie Gemischen aus polymerem Diphenylmethandiisocyanat und allophanatmodifiziertem Diphenylmethandiisocyanat bestehenden Gruppe ausgewähltes Element umfasst; und

(b) einer Polyolkomponente, die Folgendes umfasst:

(1) 12 bis 45 Gewichtsteile eines Diols mit einem Molekulargewicht von weniger als 300;

(2) eine Vernetzerkomponente mit einer Funktionalität über 2, einem Molekulargewicht im Bereich von 92 bis 1.000, worin das Verhältnis zwischen der OH-Zahl des Diols und der OH-Zahl des Vernetzers 1 bis 10 beträgt;

(3) 40 bis 75 Teile einer Polyetherkomponente mit einer Funktionalität von 1,5 bis 4 und einem Molekulargewicht von 2.000 bis 12.000;

(4) 0,1 bis 3,0 Teile eines zellöffnenden Tensids der Formel $M^*D_xD''_yM^*$, worin

$M^*(CH_3)_2SiO_{1/2}$ oder $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$ ist;

$D(CH_3)_2SiO_{2/2}$ ist;

$D''(CH_3)(R)SiO_{2/2}$ ist;

$x = 81$ bis 220 ist, $y = 8$ bis 40 ist und $D/(D'' + M^*) \leq 10$ ist, worin $M^* R(CH_3)_2SiO_{1/2}$ ist; R ein polyetherhältiger Substituent ist, der von einer Mischung aus bestimmten Polyethern herrührt, die aus zwei unterschiedlichen Gruppen ausgewählt sind, worin die mittlere Molekülmasse 1.100 bis 1.800 beträgt;

(5) 1 bis 3 Teile Wasser, bezogen auf 100 Teile der Polyolkomponente, worin die Mengen der Komponenten (1), (2), (3) und (4) insgesamt 100 Teile ergeben; und

(6) einen tertiären Aminkatalysator in einer Menge von 0,2 bis 3,0 Teilen.

7. Energieabsorbierender Schaumstoff nach Anspruch 6, worin das Diol ein Element umfasst, das aus der aus Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 2,3-Butylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Dibrombutandiol, Diethylenglykol und Dipropylenglykol bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

8. Energieabsorbierender Schaumstoff nach Anspruch 6, worin die Vernetzerkomponente ein Element umfasst, das aus der aus Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,6-Hexantriol, 1,2,4-Butantriol, Trimethylethan, hydroxylhaltigen Polyethern, Polyestern, Polyacetalen, Polycarbonaten, Polyesterethern, Polythioethern, Polyamiden, Polyesteramiden, Polysiloxanen, Polybutadienen und Polyacetonen bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

9. Energieabsorbierender Schaumstoff nach Anspruch 6, worin die tertiäre Aminkomponente ein Element umfasst, das aus der aus Triethylamin, Tributylamin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N-Kokosalkylmorpholin, N,N,N',N"-Tetramethylethylendiamin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, N-Methyl-N'-dimethylaminoethylpipеразин, N,N-Dimethylbenzylamin, Bis(N,N-diethylaminoethyl)adipat, N,N-Diethylbenzylamin, Pentamethyldiethylentriamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, Dimethylethanolamin, dem Ameisensäuresalz von Bisdimethylaminoethylether, N,N,N',N"-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl-β-phenylethylamin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol und Aminkatalysatoren mit verzögter Wirkung oder wärmeaktivierten Aminkatalysatoren bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

10. Energieabsorbierender Schaumstoff nach Anspruch 6, worin die Polyolkomponente weiters 0,01 bis 0,5 Teile eines Organozinnkatalysators enthält.

11. Autostoßstange, umfassend einen energieabsorbierenden Schaumstoff nach Anspruch 6.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen