

(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. Oktober 2002 (17.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/081537 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/10**,
18/42, 18/76

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/03501

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. März 2002 (28.03.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 17 089.0 6. April 2001 (06.04.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **BOLLMANN, Heinz** [DE/DE]; Heeker Strasse 82, 49594 Alfhausen (DE). **WAGNER, Hermann, Dietrich** [DE/IT]; Via M. d'Azegillo, I-20062 1 Gropello d'Adda (IT). **STRAUSS, Michael** [DE/DE]; Fuchspass 13, 49448 Lemförde (DE). **JESCHKE, Torsten** [DE/DE]; Auf dem Lohfelde 38, 49152 Wimmer (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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.

(54) **Title:** CELLULAR POLYISOCYANATE POLYADDITION PRODUCTS

(54) **Bezeichnung:** ZELIGE POLYISOCYANAT-POLYADDITIONSPRODUKTE

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing cellular polyisocyanate polyaddition products by reacting (a) isocyanates with (b) compounds, which react with isocyanates, and with (d) water. According to the invention, a polyester with 2 hydroxy groups is used as (b), which is based on the condensation of at least one dicarboxylic acid with at least one alkane diol and/or alkene diol having 3 to 6 carbon atoms whose carbon skeleton has at least one alkyl side chain and/or alkenyl side chain between the hydroxyl groups.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung von zelligen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen sowie (d) Wasser, wobei man als (b) einen Polyester mit 2 Hydroxygruppen basierend auf der Kondensation mindestens einer Dicarbonsäure mit mindestens einem Alkan- und/oder Alkendiol mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffgerüst zwischen den Hydroxylgruppen mindestens eine Alkyl- und/oder Alkenylseitenkette aufweist.



WO 02/081537 A1

Zellige Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von zelligen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, bevorzugt Polyurethan-elastomeren, besonders bevorzugt mikrozelligen Polyurethanelastomeren, die gegebenenfalls Isocyanurat- und/oder Harnstoffstrukturen enthalten können durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen sowie (d) Wasser. Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf derart erhältliche zellige Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte und deren Verwendung.

10

15 Zellige, beispielsweise mikrozellige Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, üblicherweise Polyurethane und/oder Polyisocyanurate, die gegebenenfalls Harnstoffstrukturen enthalten können und erhältlich sind durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind allgemein bekannt.

20

Eine besondere Ausgestaltung dieser Produkte sind zellige, insbesondere mikrozellige Polyurethanelastomere, die sich von üblichen Polyurethanschaumstoffen durch ihre wesentlich höhere Dichte von üblicherweise 300 bis 600 kg/m³, ihre besonderen physikalischen Eigenschaften und die dadurch bedingten Anwendungsmöglichkeiten unterscheiden. Derartige Polyurethanelastomere finden beispielsweise Anwendung als schwingungs- und stoßdämpfende Elemente, insbesondere im Automobilbau. Die aus Polyurethanelastomeren hergestellten Federungselemente werden in Automobilen

25

30 beispielsweise innerhalb der Gesamtfederbeinkonstruktion, bestehend aus Stoßdämpfer, Spiralfeder und der Elastomerfeder, auf die Kolbenstange des Stoßdämpfers geschoben.

30

Im Einsatz sind Bauteile aus mikrozellulären Polyurethanelastomeren teilweise erhöhten Temperaturen in Verbindung mit Feuchtigkeit und dem Einfluss von Mikroben ausgesetzt. Aus diesem Grund ist eine möglichst gute Hydrolysebeständigkeit der Materialien anzustreben, damit sie über einen möglichst langen Zeitraum den an sie gestellten hohen mechanischen Ansprüchen genügen können. Temperaturen unterhalb der Glasatemperatur des zelligen Polyurethanelastomers führen zum Verlust der elastischen Eigenschaften des Bauteils. Für spezielle Anwendungen ist es daher wünschenswert, die Kälteflexibilität der zelligen Polyurethanelastomeren weiter zu verbessern, ohne dabei die guten statischen und dynamischen Eigenschaften dieser Materialien negativ zu beeinflussen.

35

40

45

Weitere Anforderungen an die zelligen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte bestehen in der Erreichung exzellenter dynamisch-mechanischer und statisch-mechanischer Eigenschaften, beispielsweise von hervorragenden Zugfestigkeiten, Dehnungen, Weiterreiß-
5 festigkeiten und Druckverformungsresten, damit insbesondere die Polyurethanelastomere die hohen mechanischen Anforderungen, die an die Dämpfungselemente gestellt werden, über einen möglichst langen Zeitraum erfüllen können.

10 DE-A 36 13 650 und EP-A 178 562 beschreiben die Herstellung elastischer, kompakter oder zelliger Polyurethanelastomere. Die als Polyolkomponente verwendeten Polyetheresterdiole, hergestellt aus Polyoxytetramethylenglykolen mit Molekulargewichten von 162 bis
15 10000 und organischen Dicarbonsäuren, führen im Vergleich zur Verwendung reiner Polyesterpolyole zu verbesserten Hydrolysebeständigkeiten der Polyurethanelastomere. Nachteilig ist jedoch der hohe Preis der erfindungsgemäßen Polyetheresterpolyole. Zur Kälteflexibilität der erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanelastomere wird in beiden Patenten keine Aussage gemacht.

20 Aufgabe der Erfindung war es somit, zellige Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, bevorzugt zellige Polyurethanelastomere, bevorzugt solche mit einer Dichte von 200 bis 750, besonders bevorzugt 300 bis 600 kg/m³ zu entwickeln, die eine verbesserte
25 Hydrolysebeständigkeit bei gleichzeitig verbesserter Kälteflexibilität und sehr guten statischen und dynamischen Eigenschaften aufweisen. Eine verbesserte Hydrolysebeständigkeit würde gleichzeitig den Einsatz von Mikrobenschutzmitteln zur Verbesserung der Mikrobenbeständigkeit ermöglichen. Die zelligen Poly-
30 urethanelastomere sollten insbesondere als Dämpfungselemente, beispielsweise im Automobilbau, verwendet werden können.

Die Aufgabe konnte dadurch gelöst werden, daß man als (b) einen Polyester mit 2 Hydroxylgruppen einsetzt basierend auf der
35 Kondensation mindestens einer Dicarbonsäure mit einem Alkan- und/oder Alkendiol, bevorzugt Alkandiol mit 3 bis 6, bevorzugt 4 oder 5, besonders bevorzugt 4 Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffgerüst zwischen den Hydroxylgruppen mindestens eine Alkyl- und/oder Alkenylseitenkette aufweist.

40 Besonders bevorzugt setzt man als (b) einen Polyester mit 2 Hydroxylgruppen basierend auf der Kondensation mindestens einer Dicarbonsäure mit einem Gemisch (i) enthaltend 0 bis 90, bevorzugt 0 bis 70, besonders bevorzugt 0 bis 60 Gew.-% Butan-1,4-
45 diol, Pentan-1,5-diol und/oder Hexan-1,6-diol, bevorzugt Butan-1,4-diol, und 10 bis 100, bevorzugt 30 bis 100, besonders bevorzugt 40 bis 100 Gew.-% eines Alkan- und/oder Alkendiols, bevor-

3

zugt Alkandiolis mit 3 bis 6, bevorzugt 4 oder 5, besonders bevorzugt 4 Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffgerüst zwischen den Hydroxylgruppen mindestens eine Alkyl- und/oder Alkenylseitenkette aufweist, wobei sich die Gewichtsangaben auf das Gesamtgewicht des Gemisches (i) beziehen.

Bevorzugt sind als Alkandiol, dessen Kohlenstoffgerüst zwischen den Hydroxylgruppen mindestens eine Alkyl- und/oder Alkenylseitenkette aufweist, Propan-1,2-diol, 2-Methylpropan-1,3-diol, 2-Methylpropan-1,2-diol, 2-Methylbutan-1,4-diol, 2-Methylbutan-1,3-diol, 2-Methylbutan-1,2-diol, Butan-1,2-Diol, Pentan-1,2-diol, 3-Methyl-pentan-1,5-diol, Neopentylglycol und/oder Pentan-1,3-diol, besonders bevorzugt 2-Methylpropan-1,2-diol, 2-Methylbutan-1,4-diol und/oder 2-Methylbutan-1,3-diol, insbesondere 2-Methylpropan-1,3-diol.

Der Polyester mit 2 Hydroxylgruppen kann durch allgemein bekannte Verfahren zur Kondensation üblicherweise bei erhöhter Temperatur und vermindertem Druck in bekannten Apparaturen bevorzugt in Gegenwart üblicher Katalysatoren hergestellt werden. Beispielsweise können die organischen Dicarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole katalysatorfrei oder vorzugsweise in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, zweckmäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgas, wie z.B. Stickstoff, Kohlenmonoxid, Helium, Argon u.a., in der Schmelze bei Temperaturen von 150 bis 250°C, vorzugsweise 180 bis 220°C gegebenenfalls unter vermindertem Druck bis zu der gewünschten Säurezahl, die vorteilhafterweise kleiner als 10, vorzugsweise kleiner als 2 ist, polykondensiert werden. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das Veresterungsgemisch bei den obengenannten Temperaturen bis zu einer Säurezahl von 80 bis 30, vorzugsweise 40 bis 30, unter Normaldruck und anschließend unter einem Druck von kleiner als 500 mbar, vorzugsweise 50 bis 150 mbar, polykondensiert. Als Veresterungskatalysatoren kommen beispielsweise Eisen-, Cadmium-, Kobalt-, Blei-, Zink-, Antimon-, Magnesium-, Titan- und Zinnkatalysatoren in Form von Metallen, Metalloxiden oder Metallsalzen in Betracht. Die Polykondensation kann jedoch auch in flüssiger Phase in Gegenwart von Verdünnungs- und/oder Schleppmitteln, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol oder Chlorbenzol, zur azeotropen Abdestillation des Kondensationswassers durchgeführt werden.

Zur Herstellung der Polyester mit 2 Hydroxylgruppen werden die organischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und Diole bevorzugt im Molverhältnis von Dicarbonsäure zu Diol von 1 : 1,01 bis 1 : 1,8, vorzugsweise 1 : 1,05 bis 1 : 1,2, polykondensiert.

Als Dicarbonsäuren können allgemein bekannte aliphatische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure und/oder aromatische Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthal-
5 säure Verwendung finden. Die Dicarbonsäuren können einzeln oder als Gemische verwendet werden. Zur Herstellung der Polyester-
polyole kann es gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Carbonsäure die entsprechenden Carbonsäurederivate, wie Carbon-
10 säureester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, Carbon-
säureanhydride oder Carbonsäurechloride zu verwenden. Besonders bevorzugt wird Adipinsäure zur Kondensation mit dem erfindungs-
gemäßen Diolgemisch verwendet.

Die erfindungsgemäßen Polyester mit 2 Hydroxylgruppen weisen
15 bevorzugt ein Molekulargewicht von 500 bis 6000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 3000 g/mol auf. Das Molekulargewicht ist bevorzugt das zahlenmittlere Molekulargewicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der zelligen Poly-
20 isocyanat-Polyadditionsprodukte kann bevorzugt derart erfolgen, daß man in einem ein- oder zweistufigen Prozess die folgenden Ausgangsstoffe einsetzt:

- (a) Isocyanat,
- 25 (b) gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindung,
- (d) Wasser,
 und gegebenenfalls
- (e) Katalysatoren,
- (f) Treibmittel und/oder
- 30 (g) Hilfsstoffe.

Besonders bevorzugt kann das erfindungsgemäße Verfahren derart durchgeführt werden, daß man in einem zweistufigen Verfahren in
35 der ersten Stufe durch Umsetzung von (a) mit (b) und gegebenen-
falls den an späterer Stelle beschriebenen Kettenverlängerungs-
und/oder Vernetzungsmitteln (c) ein Isocyanatgruppen aufweisendes
Prepolymer herstellt und dieses Prepolymer in der zweiten Stufe
in einer Form mit einer Vernetzerkomponente enthaltend (d) um-
setzt, wobei (e) und gegebenenfalls (f) und/oder (g) in dem Pre-
40 polymer und/oder der Vernetzerkomponente enthalten sein können.
Die Vernetzerkomponente kann dabei als (g) ein Carbodiimid ent-
halten.

Bevorzugt wird die Herstellung der erfindungsgemäßen zelligen
45 Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte in einer Form bei einer Ober-
flächentemperatur der Forminnenwand von 75 bis 90 °C durchgeführt.
Unter dem Begriff "Oberflächentemperatur der Forminnenwand" ist

5

dabei die Temperatur zu verstehen, die die Oberfläche der Innenwand der Form, d.h. die Oberfläche der Form, die üblicherweise mit dem Reaktionssystem bei der Herstellung der Formteile in Kontakt steht, bei der Herstellung der Formteile zumindestens kurzzeitig, bevorzugt mindestens 10 min, aufweist.

Die erfindungsgemäßen zelligen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte weisen bevorzugt eine Glasatemperatur kleiner -33°C , eine Zugfestigkeit nach DIN 53571 von $\geq 3,5$, bevorzugt $\geq 4 \text{ N/mm}^2$, eine Dehnung nach DIN 53571 von $\geq 300\%$, bevorzugt $\geq 350\%$ und eine Weiterreißfestigkeit nach DIN 53515 von $\geq 13 \text{ N/mm}$ und besonders bevorzugt einen Druckverformungsrest (bei 80°C) in Anlehnung an DIN 53572 von kleiner 25 % auf.

Verwendung finden die erfindungsgemäßen zelligen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, im Folgenden auch als "Formkörper" bezeichnet, als Dämpfungselemente im Fahrzeugbau, beispielsweise im Automobilbau, z.B. als Zusatzfedern, Anschlagpuffer, Querlenkerlager, Hinterachsfahrschemellager, Stabilisator-Lager, Längsstreben-Lager, Federbein-Stützlager, Stoßdämpferlager, Lager für Dreieckslenker und/oder als auf der Felge befindliches Notrad, das beispielsweise bei einem Reifenschaden bewirkt, daß das Fahrzeug auf dem zelligen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt fährt und steuerbar bleibt.

25

Die erfindungsgemäßen Formkörper, d.h. die zelligen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, bevorzugt die mikrozelligen Polyurethanelastomere, weisen demnach nicht nur exzellente mechanische und dynamische Eigenschaften auf, insbesondere die Hydrolysebeständigkeit und die Kälteflexibilität konnten wie gewünscht erfindungsgemäß deutlich verbessert werden. Insbesondere diese Kombination besonders vorteilhafter Eigenschaften ist aus dem Stand der Technik nicht bekannt.

Die Herstellung der Formteile wird bevorzugt bei einem NCO/OH-Verhältnis von 0,85 bis 1,20 durchgeführt, wobei die erwärmten Ausgangskomponenten gemischt und in einer der gewünschten Formteildichte entsprechenden Menge in ein beheiztes, bevorzugt dichtschießendes Formwerkzeug gebracht werden.

40

Die Formteile sind üblicherweise nach 10 bis 40 Minuten ausgehärtet und damit entformbar.

Die Menge des in das Formwerkzeug eingebrachten Reaktionsgemisches wird üblicherweise so bemessen, daß die erhaltenen Formkörper die bereits dargestellte Dichte aufweisen. Die erfindungsgemäß erhältlichen zelligen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte

6

weisen bevorzugt eine Dichte nach DIN 53420 von 200 bis 750, besonders bevorzugt 300 bis 600 kg/m³ auf.

Die Ausgangskomponenten werden üblicherweise mit einer Temperatur von 15 bis 120°C, vorzugsweise von 30 bis 110°C, in das Formwerkzeug eingebracht. Die Verdichtungsgrade zur Herstellung der Formkörper liegen zwischen 1,1 und 8, vorzugsweise zwischen 2 und 6.

Die erfindungsgemäßen zelligen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden zweckmäßigerweise nach dem one shot-Verfahren mit Hilfe der Niederdruck-Technik oder insbesondere der bekannten Reaktionsspritzguß-Technik (RIM) in offenen oder vorzugsweise geschlossenen Formwerkzeugen, hergestellt. Die Reaktion wird insbesondere unter Verdichtung in einem geschlossenen Formwerkzeug durchgeführt.

Bei Verwendung einer Mischkammer mit mehreren Zulaufdüsen können die Ausgangskomponenten einzeln zugeführt und in der Mischkammer intensiv vermischt werden. Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, nach dem Zweikomponenten-Verfahren zu arbeiten.

Nach einer besonders vorteilhaften Ausführungsform wird in einem zweistufigen Prozeß zunächst ein NCO-gruppenhaltiges Prepolymeres hergestellt. Dazu wird die Komponente (b) und gegebenenfalls (c) mit (a) im Überschuß üblicherweise bei Temperaturen von 80°C bis 160°C, vorzugsweise von 110°C bis 150°C, zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit ist auf das Erreichen des theoretischen NCO-Gehaltes bemessen.

Bevorzugt erfolgt demnach die erfindungsgemäße Herstellung der Formkörper in einem zweistufigen Verfahren, indem man in der ersten Stufe durch Umsetzung von (a) mit (b) und gegebenenfalls (c) ein Isocyanatgruppen aufweisendes Prepolymer herstellt und dieses Prepolymer in der zweiten Stufe in einer Form mit einer Vernetzerkomponente enthaltend (d) umsetzt, wobei (e) und gegebenenfalls (f), und/oder (g) in dem Prepolymer und/oder der Vernetzerkomponente enthalten sind.

Die Hilfs- und/oder Zusatzstoffe (g) können bevorzugt in der Vernetzerkomponente enthalten sein. Bevorzugt wird als Hilfs- und Zusatzstoffe (g) in der Vernetzerkomponente mindestens ein allgemein bekanntes Carbodiimid als Hydrolyseschutz eingesetzt, beispielsweise 2,2',6,6'-Tetraisopropyldiphenylcarbodiimid.

Zur Verbesserung der Entformung der erfindungsgemäß hergestellten Formkörper hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Formwerkzeuginnenflächen zumindest zu Beginn einer Produktionsreihe mit

üblichen äußeren Formtrennmitteln, beispielsweise auf Wachs- oder Silikonbasis oder insbesondere mit wäßrigen Seifenlösungen, zu beschichten.

- 5 Die Entformzeiten betragen in Abhängigkeit von der Größe und Geometrie des Formteils durchschnittlich 10 bis 40 Minuten.

Nach der Herstellung der Formteile in der Form können die Formteile bevorzugt für eine Dauer von 1 bis 48 Stunden bei Temperaturen von üblicherweise von 70 bis 140 °C getempert werden.

Zu den Ausgangskomponenten enthalten in dem erfindungsgemäßen Reaktionsgemisch kann folgendes ausgeführt werden:

- 15 Als Isocyanate (a) können allgemein bekannte (cyclo)aliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate eingesetzt werden. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundelemente eignen sich besonders aromatische Diisocyanate, vorzugsweise 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethandiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat und/oder (cyclo)aliphatische Isocyanat wie z.B. 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan und/oder Polyisocyanate wie z.B. Poly-
- 20 phenylpolymethylenpolyisocyanate. Die Isocyanate können in Form der reinen Verbindung, in Mischungen und/oder in modifizierter Form, beispielsweise in Form von Uretdionen, Isocyanuraten, Allophanaten oder Biureten, vorzugsweise in Form von Urethan- und Isocyanatgruppen enthaltenden Umsetzungsprodukten, sogenannten
- 30 Isocyanat-Prepolymeren, eingesetzt werden. Bevorzugt werden gegebenenfalls modifiziertes 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4-, 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) und/oder 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat und/oder Mischungen dieser Isocyanate eingesetzt.

35

- Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b) kommen die bereits dargestellten erfindungsgemäßen Polyester zum Einsatz. Diese können gegebenenfalls zusammen mit allgemein bekannte Polyhydroxylverbindungen eingesetzt werden, bevorzugt solchen mit
- 40 einer Funktionalität gegenüber Isocyanatgruppen von 2 bis 3 und bevorzugt einem Molekulargewicht von 60 bis 6000, besonders bevorzugt 500 bis 6000, insbesondere 800 bis 3500. Bevorzugt werden gegebenenfalls zusätzlich zu dem erfindungsgemäßen Polyesterpolyol als (b) allgemein bekannte Polyetherpolyole, Polyester-
- 45 polyole, Polyetheresterpolyole und/oder hydroxylgruppenhaltige Polycarbonate eingesetzt. Besonders bevorzugt werden ausschließ-

lich die erfindungsgemäßen Polyester als Komponente (b) eingesetzt.

Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf Polyhydroxyl-
5 verbindungen (b), die gegebenenfalls zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Polyestern eingesetzt werden können:
Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und zweiwertigen Alkoholen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in
10 Betracht: Adipinsäure, Phthalsäure, Maleinsäure. Beispiele für zweiwertige Alkohole sind Glykole mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome, wie z. B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10, Propandiol-1,3 und Dipropylenglykol. Je nach den
15 gewünschten Eigenschaften können die zweiwertigen Alkohole allein oder gegebenenfalls in Mischungen untereinander verwendet werden.

Als Polyesterpolyole vorzugsweise verwendet werden Ethandiol-
polyadipate, 1,4-Butandiol-polyadipate, Ethandiol-butandiol-poly-
20 adipate, 1,6-Hexandiol-neopentylglykol-polyadipate, 1,6-Hexandiol-1,4-Butandiol-polyadipate, und/oder Polycaprolactone.

Geeignete estergruppenhaltige Polyoxyalkylenglykole, im wesentlichen Polyoxytetramethylenglykole, sind Polykondensate aus organi-
25 schen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Adipinsäure mit Polyoxymethylenglykolen des zahlenmittleren Molekulargewichtes von 162 bis 600 und gegebenenfalls aliphatischen Diolen, insbesondere Butandiol-1,4. Ebenfalls geeignete estergruppenhaltige Polyoxytetramethylenglykole sind solche aus der
30 Polykondensation mit ϵ -Caprolacton gebildete Polykondensate.

Geeignete carbonatgruppenhaltige Polyoxyalkylenglykole, im wesentlichen Polyoxytetramethylenglykole, sind Polykondensate aus diesen mit Alkyl- bzw. Arylcarbonaten oder Phosgen.

35 Beispielhafte Ausführungen zu der Komponente (b) sind in DE-A 195 48 771, Seite 6, Zeilen 26 bis 59 gegeben.

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen gegenüber Isocyanaten
40 reaktiven Komponenten können des weiteren Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln (c) mit einem Molekulargewicht von kleiner 500, bevorzugt 60 bis 499 eingesetzt werden, beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe der di- und/oder trifunktionellen Alkohole, di- bis tetrafunktionellen Polyoxyalkylen-polyole und
45 der alkylsubstituierten aromatischen Diamine oder von Mischungen

aus mindestens zwei der genannten Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel.

Als (c) können beispielsweise Alkandiole mit 2 bis 12, bevorzugt
5 2, 4, oder 6 Kohlenstoffatomen verwendet werden, z.B. Ethan-,
1,3-Propan-, 1,5-Pentan-, 1,6-Hexan-, 1,7-Heptan-, 1,8-Octan-,
1,9-Nonan-, 1,10-Decandiol und vorzugsweise 1,4-Butandiol, Dial-
kylenglykole mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Diethylen-
glykol und Dipropylenglykol und/oder di- bis tetrafunktionelle
10 Polyoxyalkylen-polyole.

Geeignet sind jedoch auch verzweigtkettige und/oder ungesättigte
Alkandiole mit üblicherweise nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen,
wie z.B. 1,2-Propandiol, 2-Methyl-, 2,2-Dimethyl-propandiol-1,3,
15 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, Buten-2-diol-1,4 und Butin-2-
diol-1,4, Diester der Terephthalsäure mit Glykolen mit 2 bis 4
Kohlenstoffatomen, wie z.B. Terephthalsäure-bis-ethylenglykol-
oder -butandiol-1,4, Hydroxyalkylenether des Hydrochinons oder
Resorcins, wie z.B. 1,4-Di-(β -hydroxyethyl)-hydrochinon oder
20 1,3-Di(β -hydroxyethyl)-resorcin, Alkanolamine mit 2 bis 12 Kohlen-
stoffatomen, wie z.B. Ethanolamin, 2-Aminopropanol und 3-Amino-
2,2-dimethylpropanol, N-Alkyldialkanolamine, wie z.B. N-Methyl-
und N-Ethyl-diethanolamin.

25 Als höherfunktionelle Vernetzungsmittel (c) seien beispielsweise
tri- und höherfunktionelle Alkohole, wie z.B. Glycerin, Tri-
methylolpropan, Pentaerythrit und Trihydroxycyclohexane sowie
Trialkanolamine, wie z.B. Triethanolamin genannt.

30 Als Kettenverlängerungsmittel vorzüglich bewährt haben sich und
daher bevorzugt verwendet werden alkylsubstituierte aromatische
Polyamine mit Molekulargewichten vorzugsweise von 122 bis 400,
insbesondere primäre aromatische Diamine, die in ortho-Stellung
zu den Aminogruppen mindestens einen Alkylsubstituenten besitzen,
35 welcher die Reaktivität der Aminogruppe durch sterische Hinderung
vermindert, die bei Raumtemperatur flüssig und mit den höhermole-
kularen, bevorzugt mindestens difunktionellen Verbindungen (b)
unter den Verarbeitungsbedingungen zumindest teilweise, vorzugs-
weise jedoch vollständig mischbar sind.

40

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper können die tech-
nisch gut zugänglichen 1,3,5-Triethyl-2,4-phenylendiamin,
1-Methyl-3,5-diethyl-2,4-phenylendiamin, Mischungen aus
1-Methyl-3,5-diethyl-2,4- und -2,6-phenylendiaminen, sogenanntes
45 DETDA, Isomerengemische aus 3,3'-di- oder 3,3',5,5'-tetraalkyl-
substituierten 4,4'-Diaminodiphenylmethanen mit 1 bis 4 C-Atomen
im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl- und Isopropylreste ge-

10

bunden enthaltende 3,3',5,5'-tetraalkylsubstituierte 4,4'-Diamino-diphenylmethane sowie Gemische aus den genannten tetraalkylsubstituierten 4,4'-Diamino-diphenylmethanen und DETDA verwendet werden.

5

Zur Erzielung spezieller mechanischer Eigenschaften kann es auch zweckmäßig sein, die alkylsubstituierten aromatischen Polyamine im Gemisch mit den vorgenannten niedermolekularen mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise zwei- und/oder dreiwertigen Alkoholen

10 oder Dialkylenglykolen zu verwenden.

Erfindungsgemäß wird die Herstellung der zelligen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte bevorzugt in Gegenwart von Wasser (d) durchgeführt. Das Wasser wirkt sowohl als Vernetzer unter Bildung

15 von Harnstoffgruppen als auch aufgrund der Reaktion mit Iso-cyanatgruppen unter Bildung von Kohlendioxid als Treibmittel. Aufgrund dieser doppelten Funktion wird es in dieser Schrift getrennt von (c) und (f) aufgeführt. Per Definition enthalten die Komponenten (c) und (f) somit kein Wasser, das per Definition
20 ausschließlich als (d) aufgeführt wird.

Die Wassermengen, die zweckmäßigerweise verwendet werden können, betragen 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente (b).

25

Zur Beschleunigung der Reaktion können dem Reaktionsansatz sowohl bei der Herstellung eines Prepolymeren als auch gegebenenfalls bei der Umsetzung eines Prepolymeren mit einer Vernetzerkomponente allgemein bekannte Katalysatoren (e) zugefügt werden. Die
30 Katalysatoren (e) können einzeln wie auch in Abmischung miteinander zugegeben werden. Vorzugsweise sind dies metallorganische Verbindungen, wie Zinn-(II)-Salze von organischen Carbonsäuren, z. B. Zinn-(II)-dioctoat, Zinn-(II)-dilaurat, Dibutylzinndiacetat und Dibutylzinndilaurat und tertiäre Amine wie Tetramethylethy-
35 lendiamin, N-Methylmorpholin, Diethylbenzylamin, Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, Diazabicyclooctan, N,N'-Dimethylpiperazin, N-Methyl,N'-(4-N-Dimethylamino-)Butylpiperazin, N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylendiamin oder ähnliche.

40 Weiterhin kommen als Katalysatoren in Betracht: Amidine, wie z.B. 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Tris-(dialkylamino-alkyl)-s-hexahydrotriazine, insbesondere Tris-(N,N-dimethylamino-propyl)-s-hexahydrotriazin, Tetraalkylammoniumhydroxide, wie z.B. Tetramethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxide, wie z.B. Natrium-
45 hydroxid, und Alkalialkoholate, wie z.B. Natriummethylat und Kaliumisopropylat, sowie Alkalisalze von langkettigen Fettsäuren

11

mit 10 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls seitenständigen OH-Gruppen.

Je nach einzustellender Reaktivität gelangen die Katalysatoren
5 (e) in Mengen von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Prepolymere, zur Anwendung.

- Gegebenenfalls können in der Polyurethanherstellung übliche Treibmittel (f) verwendet werden. Geeignet sind beispielsweise
10 niedrig siedende Flüssigkeiten, die unter dem Einfluß der exothermen Polyadditionsreaktion verdampfen. Geeignet sind Flüssigkeiten, welche gegenüber dem organischen Polyisocyanat inert sind und Siedepunkte unter 100°C aufweisen. Beispiele derartiger, vorzugsweise verwendeter Flüssigkeiten sind halogenierte, vorzugsweise
15 fluorierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Methylenchlorid und Dichlormonofluormethan, per- oder partiell fluorierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Trifluormethan, Difluormethan, Difluorethan, Tetrafluorethan und Heptafluorpropan, Kohlenwasserstoffe, wie z.B. n- und iso-Butan, n- und iso-Pentan sowie die techni-
20 schen Gemische dieser Kohlenwasserstoffe, Propan, Propylen, Hexan, Heptan, Cyclobutan, Cyclopentan und Cyclohexan, Dialkyl-ether, wie z.B. Dimethylether, Diethylether und Furan, Carbonsäureester, wie z.B. Methyl- und Ethylformiat, Ketone, wie z.B. Aceton, und/oder fluorierte und/oder perfluorierte, tertiäre
25 Alkylamine, wie z.B. Perfluor-dimethyl-iso-propylamin. Auch Gemische dieser niedrigsiedenden Flüssigkeiten untereinander und/oder mit anderen substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffen können verwendet werden.
- 30 Die zweckmäßigste Menge an niedrigsiedender Flüssigkeit zur Herstellung derartiger zellhaltiger elastischer Formkörper aus Harnstoffgruppen gebunden enthaltenden Elastomeren hängt ab von der Dichte, die man erreichen will, sowie von der Menge des bevorzugt mit verwendeten Wassers. Im allgemeinen liefern Mengen von 1 bis
35 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 11 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente (b), zufriedenstellende Ergebnisse. Besonders bevorzugt wird ausschließlich Wasser (d) als Treibmittel eingesetzt.
- 40 Bei der erfindungsgemäßen Herstellung des Formteile können Hilfsstoffe (g) eingesetzt werden. Dazu zählen beispielsweise allgemein bekannte oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Flammenschutzmittel, Keimbildungsmittel, Oxidationsverzögerer, Stabilisatoren, Mikrobenschutzmittel,
45 Gleit- und Entformungshilfsmittel, Farbstoffe und Pigmente.

12

Als oberflächenaktive Substanzen kommen z.B. Verbindungen in Betracht, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Zellstruktur zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie z.B. die Natriumsalze von Ricinusölsulfaten oder von Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z.B. ölsaueres Diethylamin, stearinsaures Diethanolamin, ricinolsaures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z.B. Alkali- oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethandisulfonsäure und Ricinolsäure; Schaumstabilisatoren, wie Siloxan-Oxalkylen-Mischpolymerisate und andere Organosiloxane, oxethylierte Alkylphenole, oxethylierte Fettalkohole, Paraffinöle, Ricinusöl- bzw. Ricinolsäureester, Türkischrotöl und Erdnußöl und Zellregler, wie Paraffine, Fettalkohole und Dimethylpolysiloxane. Zur Verbesserung der Emulgierwirkung, der Zellstruktur und/oder deren Stabilisierung eignen sich ferner oligomere Polyacrylate mit Polyoxyalkylen- und Fluoralkanresten als Seitengruppen. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen (b) angewandt.

Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Beschwerungsmittel zu verstehen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrisotil, Talkum; Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Aluminiumsilikat, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze wie Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid, Zinksulfid sowie Glaspartikel. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Ruß, Melamin, Blähgraphit, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Pflanzpolymerisate.

Als verstärkend wirkende Füllstoffe finden vorzugsweise Anwendung Fasern, beispielsweise Kohlefasern oder Glasfasern, besonders dann, wenn eine hohe Wärmeformbeständigkeit oder sehr hohe Steifigkeit gefordert wird, wobei die Fasern mit Haftvermittlern und/oder Schlichten ausgerüstet sein können.

40

Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden und werden der Reaktionsmischung üblicherweise in Mengen von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Aufbaukomponenten (a) bis (c) einverleibt.

13

Geeignete Flammenschutzmittel sind beispielsweise Trikresylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2-chlorpropyl)phosphat, Tris-(1,3-dichlorpropyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat und Tetrakis-(2-chlorethyl)-ethylendiphosphat.

5

Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische Flammenschutzmittel wie roter Phosphor, Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid, Arsentrioxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat oder Cyanursäurederivate, wie z.B.

- 10 Melamin oder Mischungen aus mindestens zwei Flammenschutzmitteln, wie z.B. Ammoniumphosphaten und Melamin sowie gegebenenfalls Stärke und/oder Blähgraphit zum Flammfestmachen der erfindungsgemäß hergestellten zelligen PU-Elastomere verwendet werden. Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, 5 bis 50 Gew.-
- 15 Teile, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-Teile der genannten Flammenschutzmittel oder -mischungen für jeweils 100 Gew.-Teile der Aufbaukomponenten (a) bis (c) zu verwenden.

Als Keimbildungsmittel können z.B. Talkum, Calciumfluorid,

- 20 Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid und feinteiliges Polytetrafluorethylen in Mengen bis zu 5 Gew-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufbaukomponenten (a) bis (c), eingesetzt werden.

Geeignete Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den

25 erfindungsgemäßen zelligen PU-Elastomeren zugesetzt werden können, sind beispielsweise Halogenide von Metallen der Gruppe I des periodischen Systems, z.B. Natrium-, Kalium-, Lithium-Halogenide, gegebenenfalls in Verbindung mit Kupfer-(I)-Halogeniden, z.B. Chloriden, Bromiden oder Jodiden, sterisch gehinderte Phenole,

- 30 Hydrochinone, sowie substituierte Verbindungen dieser Gruppen und Mischungen davon, die vorzugsweise in Konzentrationen bis zu 1 Gew-% bezogen auf das Gewicht der Aufbaukomponenten (a) bis (c), verwendet werden.

- 35 Beispiele für Hydrolyseschutzmittel sind verschiedene substituierte Carbodiimide, wie 2,2',6,6'-Tetraisopropyldiphenyl-carbodiimid oder Carbodiimide auf der Basis von 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzol wie sie beispielsweise in den Schriften DE-A 19821668, DE-A 19821666, DE-A 10004328, DE-A 19954500,

- 40 DE-A 19809634 oder DE-A 4318979 beschrieben sind, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2,0 Gew-%, bezogen auf das Gewicht der Aufbaukomponenten (a) bis (c), eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel ebenfalls in Men-

- 45 gen bis zu 1 Gew-%, bezogen auf das Gewicht der Aufbaukomponenten (a) bis (c), zugesetzt werden, sind Stearinsäure, Stearylalkohol,

14

Stearinsäureester und -amide sowie die Fettsäureester des Pentaerythrits.

Ferner können organische Farbstoffe, wie Nigrosin, Pigmente, wie
 5 z.B. Titandioxid, Cadmiumsulfid, Cadmiumsulfidselenid, Phthalocyanine, Ultramarinblau oder Ruß zugesetzt werden.

Nähere Angaben über die oben genannten anderen üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur zu entnehmen.

10

Durch die nachfolgenden Beispiele soll die Erfindung näher erläutert werden.

Vergleichsbeispiel I

15

a) Herstellung eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymers auf Basis von 1,5-NDI

1000 Gew.-Teile (0,5 mol) eines Poly(ethandiol-adipats) mit einem
 20 durchschnittlichen Molekulargewicht von 2000 (errechnet aus der experimentell ermittelten Hydroxylzahl) wurden auf 140°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 240 Gew.-Teilen (1,14 mol) festem 1,5-NDI unter intensivem Rühren versetzt und zur Reaktion gebracht.

25

Man erhielt ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 4,14 Gew.-% und einer Viskosität bei 90°C von 2300 mPas (gemessen mit einem Rotationsviskosimeter der Firma Rheometrics Scientific, mit dem auch die Viskositäten der folgenden Vergleichsbeispiele und Bei-
 30 spiele gemessen wurden).

b) Herstellung zelliger Formkörper

Vernetzermponente, die bestand aus

35

55	Gew.-Teilen einer 50%igen wäßrigen Lösung eines Fettsäure-sulfonats
27,5	Gew.-Teilen Wasser
31,5	Gew.-Teilen 2,2',6,6'-Tetraisopropyldiphenyl-carbodiimid
40 30,5	Gew.-Teilen eines Fettsäurepolyglykolesters
7,0	Gew.-Teilen eines Gemisches von Fettsäurepolyglykolestern und Aminsalzen von Alkylbenzolsulfonaten

und

45

0,7 Gew.-Teilen einer Mischung aus

15

- 30 Gew.-% Pentamethyl-diethylentriamin und
70 Gew.-% N-Methyl-N'-(dimethylaminoethyl)-piperazin

100 Gew.-Teile des auf 90°C temperierten isocyanatgruppenhaltigen
5 Prepolymers wurden mit 2,29 Gewichtsteilen der auf 50°C temperierten Vernetzerkomponente ca. 10 Sekunden lang intensiv gerührt. Die Reaktionsmischung wurde danach in ein auf 80°C temperiertes, verschleißbares, metallisches Formwerkzeug eingefüllt, das Formwerkzeug verschlossen und die Reaktionsmischung aushärten gelassen.
10 sen. Nach 30 Minuten wurde der mikrozelluläre Formkörper entformt und zur thermischen Nachhärtung bei 110°C 16 Stunden getempert.

Vergleichsbeispiel II

- 15 a) Herstellung eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymers auf Basis von 1,5-NDI und 4,4'-MDI

1000 Gew.-Teile (0,5 mol) eines Poly(ethandiol-(0,5 mol)-butan-1,4-diol-(0,5 mol)adipats (1 mol)) mit einem durchschnittlichen
20 Molekulargewicht von 2000 (errechnet aus der experimentell ermittelten Hydroxylzahl) wurden auf 140°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 285 Gew.-Teilen (1,14 mol) 4,4'-MDI und 80 Gew.-Teilen (0,38 mol) NDI unter intensiven Rühren versetzt und zur Reaktion gebracht.

25

Man erhielt ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 6,25 % und einer Viskosität bei 90°C von 1900 mPas.

- b) Herstellung zelliger Formkörper
30

Vernetzerkomponente, die bestand aus

- 87,5 Gew.-Teilen einer 50%igen wäßrigen Lösung eines Fettsäuresulfonats
35 25 Gew.-Teilen 2,2',6,6'-Tetraisopropyldiphenyl-carbodiimid
8,0 Gew.-Teilen eines Gemisches von Fettsäurepolyglycolestern und Aminsalzen von Alkylbenzolsulfonaten

und
40

0,4 Gew.-Teilen einer Mischung aus

- 30 Gew.-% Pentamethyl-diethylentriamin und
45 70 Gew.-% N-Methyl-N'-(dimethylaminoethyl)-piperazin

16

100 Gew.-Teile des auf 90°C temperierten isocyanatgruppenhaltigen Prepolymers wurden mit 3,45 Gewichtsteilen der auf 50°C temperierten Vernetzkomponente ca. 10 Sekunden lang intensiv gerührt. Die Reaktionsmischung wurde danach in ein auf 80°C temperiertes, **5** verschließbares, metallisches Formwerkzeug eingefüllt, das Formwerkzeug verschlossen und die Reaktionsmischung aushärten gelassen. Nach 30 Minuten wurde der mikrozelluläre Formkörper entformt und zur thermischen Nachhärtung bei 110°C 16 Stunden getempert.

10 Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

a) Herstellung eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymers auf Basis von 1,5-NDI

- 15** 1000 Gew.-Teile (0,5 mol) eines Poly(2-methyl-1,3-propandiol (0,5 mol) butan-1,4-diol (0,5 mol)-adipats (1 mol)) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2000 (errechnet aus der experimentell ermittelten Hydroxylzahl) wurden auf 140°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 240 Gew.-Teilen (1,14 mol) festem **20** 1,5-NDI unter intensivem Rühren versetzt und zur Reaktion gebracht.

Man erhielt ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 4,05 Gew.-% und einer Viskosität bei 90°C von 4630 mPas.

25

b) Herstellung zelliger Formkörper

Die Herstellung der zelligen Formkörper erfolgte unter Verwendung des Prepolymeren nach Beispiel 1a analog den Angaben des

30 Vergleichsbeispiels Ib.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

- a) Herstellung eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymers **35** auf Basis von 1,5-NDI und 4,4'-MDI

- 1000 Gew.-Teile (0,5 mol) eines Poly(2-methyl-1,3-propandiol (0,5 mol) butan-1,4-diol (0,5 mol)-adipats (1 mol)) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2000 (errechnet aus der **40** experimentell ermittelten Hydroxylzahl) wurden auf 140°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 285 Gew.-Teilen (1,14 mol) 4,4'-MDI und 80 Gew.-Teilen (0,38 mol) NDI unter intensiven Rühren versetzt und zur Reaktion gebracht.

- 45** Man erhielt ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 6,11 % und einer Viskosität bei 90°C von 2900 mPas.

b) Herstellung zelliger Formkörper

Die Herstellung der zelligen Formkörper erfolgte unter Verwendung des Prepolymeren nach Beispiel 2a analog den Angaben des Ver-
5 gleichsbeispiels IIb.

Die Formkörper wurden unter den im Folgenden dargestellten Bedin-
gungen auf ihre mechanischen und dynamischen Eigenschaften ge-
prüft.

10

Prüfbedingungen

Die Glas-temperatur wurde nach ISO 6721-1 und ISO 6721-7 an S3A-
Zugstäben aus dem Fertigteil mit Hilfe eines Torsionsschwingers
15 nach dem Prinzip der erzwungenen Schwingung ermittelt. Die Glas-
übergangstemperatur wurde beim Maximum des Verlustmoduls be-
stimmt. Dabei wurden die Proben auf -80 °C abgekühlt, 5 min bei
dieser Temperatur gehalten und anschließend mit einer Heizrate
von 2 K/min auf 40 °C erwärmt. Die Messfrequenz betrug 1 Hz. Die
20 statischen mechanischen Eigenschaften, die Dichte der Prüfkörper
betrug jeweils 0,5 g/cm³, wurden anhand der Zugfestigkeit nach
DIN 53 571, der Bruchdehnung nach DIN 53 571, der Weiterreiß-
festigkeit nach DIN 53 515 und dem Druckverformungsrest bei 80°C
in Abwandlung zur DIN 53 572 unter Verwendung von 18 mm hohen
25 Abstandsstücken und Prüfkörpern mit einer Grundfläche von 40 x
40 mm und einer Höhe von 30 ± 1 mm gemessen. Die Berechnung des
Druckverformungsrestes (DVR) erfolgte nach der Gleichung

$$\text{DVR} = [(H_0 - H_2) / (H_0 - H_1)] * 100 [\%]$$

30

in der bedeutet

H₀ die ursprüngliche Höhe des Prüfkörpers in mm,
H₁ die Höhe des Prüfkörpers in verformtem Zustand in mm,
35 H₂ die Höhe des Prüfkörpers nach der Entspannung in mm.

Die dynamisch mechanischen Eigenschaften der Prüfkörper wurden
anhand der Wegzunahme (WZ) bei maximaler Krafteinwirkung und dem
Setzbetrag (SB) bestimmt. Die Prüfkörper bestanden aus einer zy-
40 lindrischen Prüffeder mit einer Höhe von 100 mm, einem Außen-
durchmesser von 50 mm und einem Innendurchmesser von 10 mm. Die
Prüfkörper wurden 100000 Lastwechsel mit einer Kraft von 6 kN und
einer Frequenz von 1,2 Hz belastet. Die Ermittlung der Höhe H_R zur
Bestimmung des Setzbetrages nach der dynamischen Prüfung erfolgte
45 nach Aufnahme der Kennlinie der Feder: H₀ ist die Ausgangshöhe.
Der Formkörper wurde dreimal mit maximaler Kraft vorgedrückt.
Dann wurde im 4. Cyclus die Kennlinie aufgenommen. Die Eindrück-

18

geschwindigkeit betrug 50 mm/min. Nach 10 min wurde H_1 bestimmt, d.h. die des Bauteils nach Aufnahme der Kennlinie. Erst danach startet die dynamische Prüfung. Die Kennlinien bei -30 °C wurden analog, jedoch in einer auf -30 °C temperierten Klimakammer aufgenommen. Nach der dynamischen mechanischen Prüfung der Prüfkörper wurde der Setzbetrag nach der folgenden Gleichung ermittelt:

$$SB = [(H_0 - H_R) / H_0] * 100 [\%]$$

10 in der bedeutet

H_0 die ursprüngliche Höhe des Prüfkörpers in mm,

15 H_R Resthöhe des Prüfkörpers nach der dynamischen Prüfung, gemessen nach 24 Stunden Lagerung bei 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit.

20 Der Setzbetrag ist ein Maß für die bleibende Verformung des zelligen PU-Elastomeren während des Dauerschwingversuches. Je kleiner dieser Wert ist, desto höher ist die dynamische Leistungsfähigkeit des Materials. Die dynamischen Prüfungen erfolgten ohne zusätzliche Kühlung in einem klimatisierten Raum bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit.

25 Die an den Prüfkörpern ermittelten mechanischen Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle sowie der Figur 1, die die Kältekennlinien bei einer Temperatur von -30 °C darstellt, zusammengefaßt.

30

35

40

45

Beispiel/Vergleichsbeispiel	I	II	1	2
NCO-Gehalt [%]	4,14	6,25	4,05	6,11
Viskosität 90°C [mPas]	2300	1900	4630	2900
Statisch-mechanische Eigenschaften				
Druckverformungsrest 80°C [%]	14,6	17,0	13,6	12,9
Zugfestigkeit [N/mm ²]	5,8	5,6	4,6	4,6
Dehnung [%]	410	500	400	410
Weiterreißfestigkeit [N/mm]	20,3	19,9	17,7	13,7
Hydrolysebeständigkeit				
Tage bis zum Ende	14	21	30	27
Zugfestigkeit am Ende [N/mm ²]	0,6	0,3	1,3	0,4
Dehnung am Ende [%]	43	66	78	119
Kälteflexibilität				
Glastemperatur, Schubmodul [°C]	-29	-24	-37	-34
Kltekennlinie (-30°C) (siehe Diagramme)				
Kraft 2 kN [mm]	36,1	6,3	53,1	29,4
Kraft 6 kN [mm]	60,2	34,8	67,5	61,6
Dynamisch-mechanische Eigenschaften				
Setzbetrag [%]	6-7	8-11	5-7	8-11
Wegzunahme [mm]	1,5-2,0	2,5-3,5	1,2-1,8	2,5-3,5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von zelligen Polyisocyanat-Poly-
5 additionsprodukten durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit
(b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen sowie (d)
Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß man als (b) einen Poly-
ester mit 2 Hydroxylgruppen einsetzt basierend auf der
10 Kondensation mindestens einer Dicarbonsäure mit mindestens
einem Alkan- und/oder Alkendiol mit 3 bis 6 Kohlenstoff-
atomen, dessen Kohlenstoffgerüst zwischen den Hydroxylgruppen
mindestens eine Alkyl- und/oder Alkenylseitenkette aufweist.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
15 als verzweigt-kettiges Alkandiol Propan-1,2-diol, 2-Methyl-
propan-1,3-diol, 2-Methylpropan-1,2-diol, 2-Methylbutan-
1,4-diol, 2-Methylbutan-1,3-diol, 2-Methylbutan-1,2-diol,
Butan-1,2-Diol, Pentan-1,2-diol, 3-Methyl-Pentan-1,5-diol
und/oder Pentan-1,3-diol einsetzt.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in
einem ein- oder zweistufigen Prozess die folgenden Ausgangs-
stoffe einsetzt:
 - 25 (a) Isocyanat,
 - (b) gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindung,
 - (d) Wasser,
und gegebenenfalls
 - (e) Katalysatoren,
 - 30 (f) Treibmittel und/oder
 - (g) Hilfsstoffe.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in
einem zweistufigen Verfahren in der ersten Stufe durch Umset-
35 zung von (a) mit (b) ein Isocyanatgruppen aufweisendes Pre-
polymer herstellt und dieses Prepolymer in der zweiten Stufe
in einer Form mit einer Vernetzerkomponente enthaltend (d)
umsetzt.
- 40 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die
Vernetzerkomponente als (g) Carbodiimid enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
die Herstellung in einer Form bei einer Oberflächentemperatur
45 der Forminnenwand von 75 bis 90 °C durchführt.

21

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zelligen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte eine Dichte nach DIN 53420 von 200 bis 750 kg/m³ aufweisen.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zelligen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte eine Glas-temperatur kleiner -33°C, eine Zugfestigkeit nach DIN 53571 von $\geq 3,5$ N/mm², eine Dehnung nach DIN 53571 von ≥ 300 % und eine Weiterreißfestigkeit nach DIN 53515 von ≥ 13 N/mm auf-
- 10 weisen.
9. Zellige Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
- 15 10. Zellige Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte mit einer Dichte nach DIN 53420 von 200 bis 750 kg/m³, einer Glasktemperatur kleiner -33°C, einer Zugfestigkeit nach DIN 53571 von $\geq 3,5$ N/mm², einer Dehnung nach DIN 53571 von ≥ 300 % und einer Weiterreißfestigkeit nach DIN 53515 von ≥ 13 N/mm erhältlich
- 20 durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

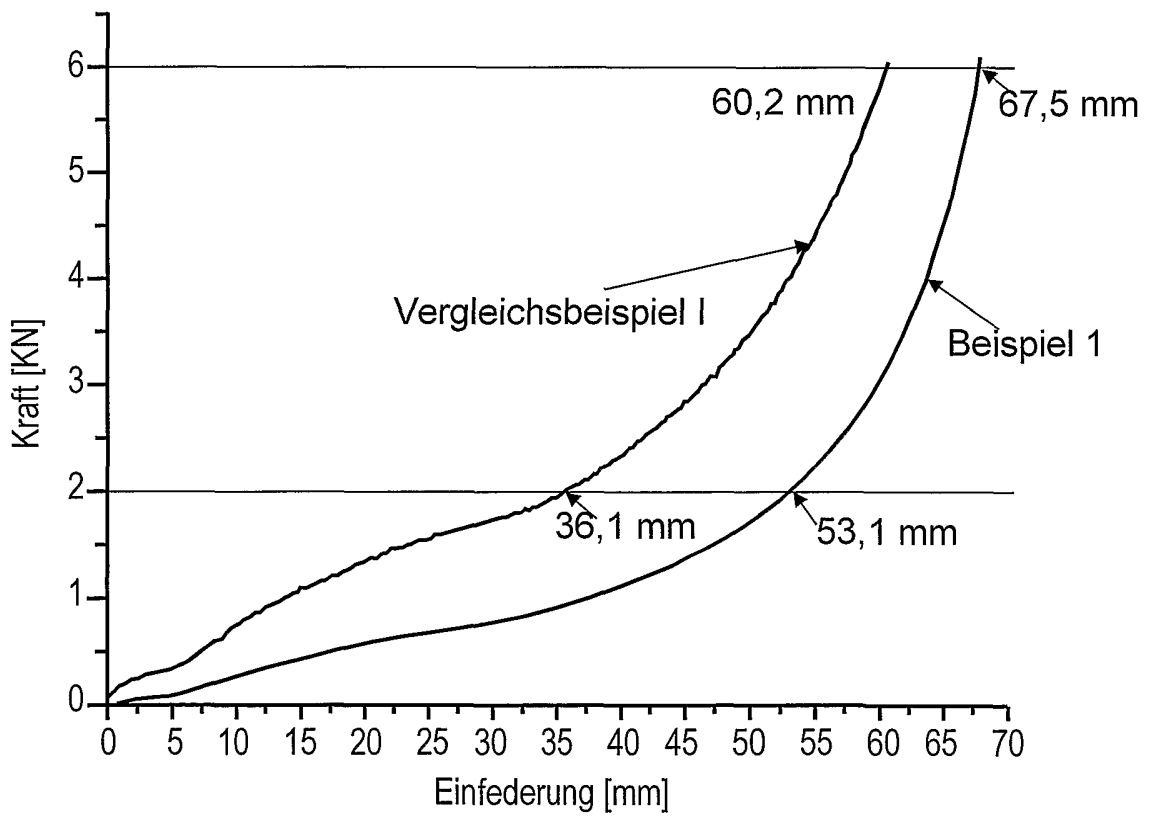
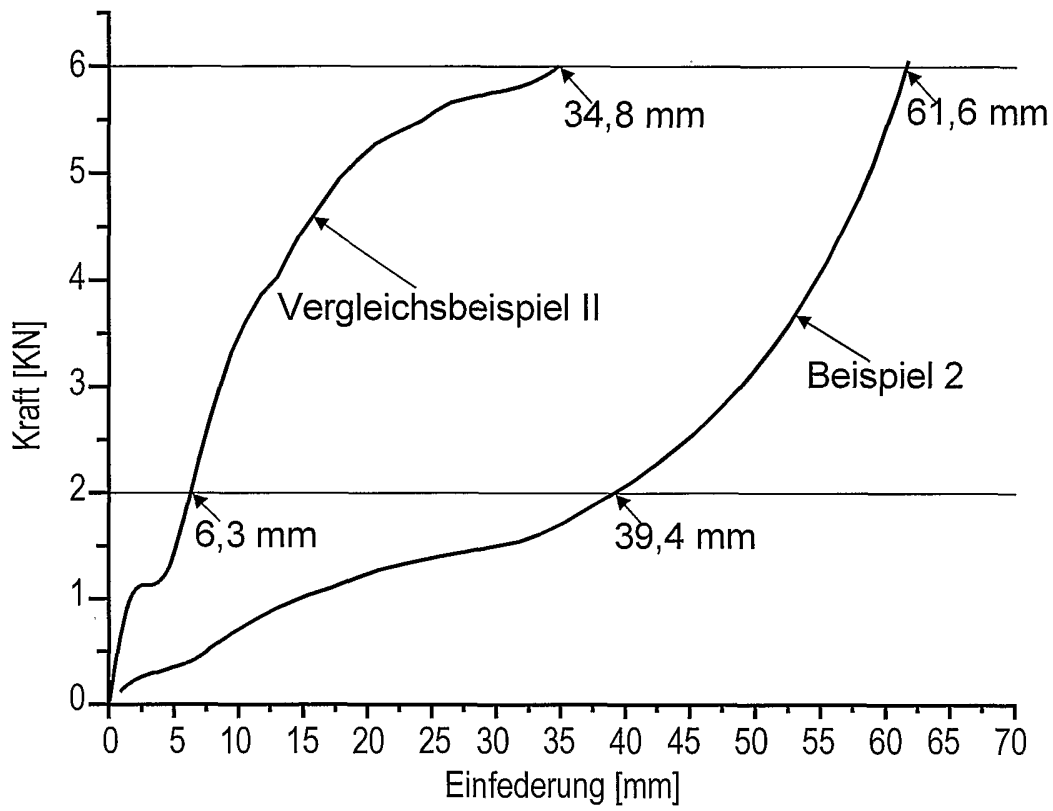
25

30

35

40

45



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/03501A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/10 C08G18/42 C08G18/76

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	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 456 (C-0886), 20 November 1991 (1991-11-20) & JP 03 195717 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 27 August 1991 (1991-08-27) abstract	1, 3, 4, 9
X	US 4 778 830 A (STREU JOACHIM ET AL) 18 October 1988 (1988-10-18) examples 1-3, 13-15; tables I-III	1, 3, 4, 7-10
X	DE 36 14 038 A (BASF AG) 5 November 1987 (1987-11-05) page 3, line 33 - page 5, line 38	1-4, 8-10
A	page 8, line 20 - line 34 examples 2, 4, 6B; tables 1, 2	6, 7
	-/--	

 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 citation or other special reason (as specified)
- *O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 August 2002

Date of mailing of the international search report

26/08/2002

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/03501

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 195 48 771 A (BASF AG) 26 June 1997 (1997-06-26) cited in the application page 5, line 56 -page 9, line 14 examples 1,2A; table 1 -----	1,3-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/03501

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 03195717	A	27-08-1991	JP 3165142 B2	14-05-2001
US 4778830	A	18-10-1988	DE 3642667 A1	23-06-1988
			CA 1280439 A1	19-02-1991
			EP 0271789 A2	22-06-1988
			JP 63156820 A	29-06-1988
DE 3614038	A	05-11-1987	DE 3614038 A1	05-11-1987
			CA 1274041 A1	11-09-1990
			EP 0248183 A1	09-12-1987
			US 4731392 A	15-03-1988
DE 19548771	A	26-06-1997	DE 19548771 A1	26-06-1997
			AT 184033 T	15-09-1999
			AU 712357 B2	04-11-1999
			AU 1372597 A	17-07-1997
			BR 9612233 A	13-07-1999
			CZ 9801769 A3	14-10-1998
			DE 59602970 D1	07-10-1999
			WO 9723534 A1	03-07-1997
			EP 0868461 A1	07-10-1998
			ES 2137027 T3	01-12-1999
			JP 2000505825 T	16-05-2000
			PL 327339 A1	07-12-1998
			TR 9801201 T2	21-10-1998
			US 6063824 A	16-05-2000
			ZA 9610844 A	23-06-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/03501

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08G18/10 C08G18/42 C08G18/76

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 456 (C-0886), 20. November 1991 (1991-11-20) & JP 03 195717 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 27. August 1991 (1991-08-27) Zusammenfassung ---	1,3,4,9
X	US 4 778 830 A (STREU JOACHIM ET AL) 18. Oktober 1988 (1988-10-18) Beispiele 1-3,13-15; Tabellen I-III ---	1,3,4, 7-10
X	DE 36 14 038 A (BASF AG) 5. November 1987 (1987-11-05) Seite 3, Zeile 33 - Seite 5, Zeile 38 ---	1-4,8-10
A	Seite 8, Zeile 20 - Zeile 34 Beispiele 2,4,6B; Tabellen 1,2 ---	6,7
	-/--	

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

 Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. August 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/08/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 195 48 771 A (BASF AG) 26. Juni 1997 (1997-06-26) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 56 -Seite 9, Zeile 14 Beispiele 1,2A; Tabelle 1 -----	1,3-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/03501

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 03195717	A	27-08-1991	JP	3165142 B2	14-05-2001
US 4778830	A	18-10-1988	DE	3642667 A1	23-06-1988
			CA	1280439 A1	19-02-1991
			EP	0271789 A2	22-06-1988
			JP	63156820 A	29-06-1988
DE 3614038	A	05-11-1987	DE	3614038 A1	05-11-1987
			CA	1274041 A1	11-09-1990
			EP	0248183 A1	09-12-1987
			US	4731392 A	15-03-1988
DE 19548771	A	26-06-1997	DE	19548771 A1	26-06-1997
			AT	184033 T	15-09-1999
			AU	712357 B2	04-11-1999
			AU	1372597 A	17-07-1997
			BR	9612233 A	13-07-1999
			CZ	9801769 A3	14-10-1998
			DE	59602970 D1	07-10-1999
			WO	9723534 A1	03-07-1997
			EP	0868461 A1	07-10-1998
			ES	2137027 T3	01-12-1999
			JP	2000505825 T	16-05-2000
			PL	327339 A1	07-12-1998
			TR	9801201 T2	21-10-1998
			US	6063824 A	16-05-2000
			ZA	9610844 A	23-06-1998