

(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
6. April 2006 (06.04.2006)

PCT

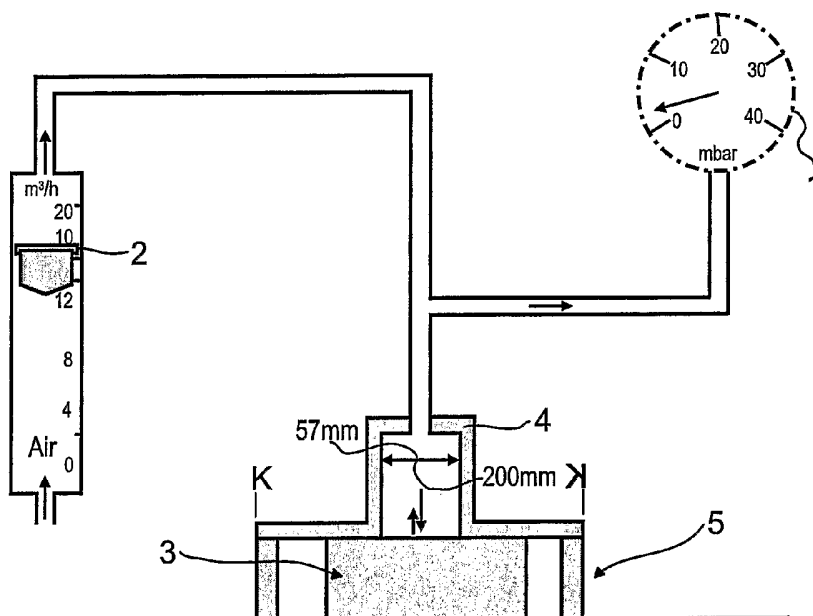
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/034799 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/48, 18/10, 65/26
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/010121
- (22) Internationales Anmeldedatum:
20. September 2005 (20.09.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102004047406.0
28. September 2004 (28.09.2004) DE
- (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): HARRE, Kathrin [DE/DE]; Am Hellerrand 23, 01109 Dresden (DE). RUPPEL, Raimund [DE/DE]; Tieckstr. 19, 01099 Dresden
- (54) (DE). ELING, Berend [NL/DE]; Vandsburger Weg 45, 49448 Lemförde (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF Aktiengesellschaft; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYURETHANE-SOFT FOAM MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHAN-WEICHSCHAUMSTOFFEN



(57) Abstract: The invention relates to method for producing polyurethane soft foam materials, in particular polyurethane form soft foam materials, by reacting a) polyisocyanates with b) compounds having at least two reactive hydrogen atoms with isocyanate groups. The invention is characterised in that b) at least one polyether alcohol, which can be produced by means of a DMC catalyst, bi) having a hydroxyl number in the region of 15 35 mgKOH/g, an ethylene oxide content in the region of 5 18 wt %, in relation to the total weight of the polyether alcohol, and an end block made of ethylene oxide and propylene oxide having an ethylene oxide content of between 25 75wt. %, in relation to the amount of alkylene oxide in the end block, is used as compounds having at least two hydrogen atoms which are reactive to isocyanate groups.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2006/034799 A1



TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von von Polyurethan-Weichschäumen, insbesondere von Polyurethan-Formweichschäumen, durch Umsetzung von a) Polyisocyanaten mit b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) mindestens ein mittels DMC-Katalysator hergestellter Polyetheralkohol bi) mit einer Hydroxylzahl im Bereich von 15 bis 35 mgKOH/g, einem Gehalt an Ethylenoxid im Bereich von 5 bis 18 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyetheralkohols, und einem Endblock aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Gehalt an Ethylenoxid von 25 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Alkylenoxids im Endblock, eingesetzt wird.

Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen, insbesondere Kalt-Formweichschaumstoffen.

5

Polyurethan-Weichschaumstoffe sowie ihre Herstellung durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen sind seit langem bekannt.

- 10 Zumeist werden für derartige Anwendungen Polyetheralkohole eingesetzt, die einen Endblock aus Ethylenoxideinheiten, üblicherweise mit einem Gehalt von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, und 70-90 % primäre Hydroxylgruppen aufweisen, um eine ausreichende Reaktivität des Polyols zu gewährleisten. Typische Hydroxylzahlen derartiger Polyole liegen im Bereich zwischen 25 und
- 15 35 mg KOH/g. Die genannten Polyetheralkohole werden üblicherweise durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen, insbesondere 2- und/oder 3-funktionelle Alkohole hergestellt.

- In letzter Zeit werden als Katalysatoren für die Anlagerung von Alkylenoxiden an
- 20 H-funktionelle Startsubstanzen häufig Multimetallcyanidverbindungen, auch als DMC-Katalysatoren bezeichnet, eingesetzt. Durch den Einsatz von DMC-Katalysatoren können Polyetheralkohole erhalten werden, die sich durch einen verringerten Gehalt an ungesättigten Bestandteilen auszeichnen. Ein weiterer Vorteil beim Einsatz von DMC-Katalysatoren ist die im Vergleich zu basischen Katalysatoren höhere Raum-Zeit-
- 25 Ausbeute. Dem stehen jedoch auch Nachteile gegenüber. Ein wesentlicher Nachteil ist die Bildung von sehr hochmolekularen Bestandteilen im Polyol, die sich bei der Verschäumung sehr negativ auswirken. Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass nur Propylenoxid und Mischungen aus Propylenoxid und Ethylenoxid gleichmäßig angelagert werden können. Bei der Anlagerung von reinem Ethylenoxid entstehen Produkte mit
- 30 einer sehr breiten Molgewichtsverteilung. Derartige Polyole sind zumeist trüb, haben eine erhöhte Viskosität, bei der Herstellung der Schäume kommt es zu Verarbeitungsschwierigkeiten, die resultierenden Schäume weisen eine erhöhte Hydrolyseanfälligkeit auf.

- 35 Um diesen Mangel zu beheben, wird beispielsweise in EP 1,403,301, EP 1,199,323, WO 91/18909, EP 1,277,775 und WO 03/59980 vorgeschlagen, zunächst mit DMC-Katalysatoren Propylenoxid oder Mischungen aus Ethylenoxid und Propylenoxid anzulagern, den so erhaltenen Zwischenprodukten basische Katalysatoren zuzusetzen und Ethylenoxid anzulagern. Nachteilig an diesem Verfahren ist insbesondere, dass ein
- 40 zusätzlicher Verfahrensschritt notwendig ist, sowie dass der basische Katalysator aufwendig aus dem Produkt entfernt werden muss, während der DMC-Katalysator zumeist im Produkt verbleiben kann.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen, insbesondere von Polyurethan-Formweichschaumstoffen, mit einer guten Luftdurchlässigkeit und einer hohen Rückprallelastizität zu entwickeln, bei dem ein Polyetheralkohol eingesetzt werden kann, der unter Verwendung von DMC-Katalysatoren herstellbar ist.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass mittels DMC-Katalysatoren hergestellte Polyetheralkohole bei der Herstellung ein Verhalten zeigen wie klassische Polyetheralkohole mit einem Endblock aus reinen Ethylenoxideinheiten, wenn sie eine Hydroxylzahl im Bereich von 15 bis 35 mgKOH/g, einen Gehalt an Ethylenoxid im Bereich von 5 bis 18 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyetheralkohols, und einen Endblock aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Gehalt an Ethylenoxid von 25 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Alkylenoxids im Endblock, aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen, insbesondere von Polyurethan-Formweichschaumstoffen, durch Umsetzung von a) Polyisocyanaten mit b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) mindestens ein mittels DMC-Katalysator hergestellter Polyetheralkohol b1) mit einer Hydroxylzahl im Bereich von 15 bis 35 mgKOH/g, einem Gehalt an Ethylenoxid im Bereich von 5 bis 18 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyetheralkohols, und einem Endblock aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Gehalt an Ethylenoxid von 25 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Alkylenoxids im Endblock, eingesetzt wird.

Vorzugsweise haben die erfindungsgemäß eingesetzten Polyetheralkohole b1) eine Funktionalität zwischen 2 und 3. Der Anteil an primären Hydroxylgruppen liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 15 und 50 Mol.-%. Die primären Hydroxylgruppen resultieren von Ethylenoxid-Einheiten.

Der Anteil des Endblocks am Gesamtgewicht des Polyetheralkohols b1) liegt insbesondere zwischen 5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich zwischen 10 und 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyetheralkohols.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Endblock der Polyetheralkohole b1) angelagert, indem im Verlaufe der Anlagerung das Verhältnis der beiden Alkylenoxide zueinander verändert wird. Eine derartige Fahrweise wird in WO 01/44347 beschrieben. Vorzugsweise wird bei der Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyetheralkohole im Verlaufe der Dosierung des Endblocks der Anteil des Ethylenoxids in der Mischung gegenüber dem Anteil des Propylenoxids er-

höht. Vorzugsweise wird der Anteil des Ethylenoxids in der Mischung von mindestens 5 Gew.-% auf höchstens 95 Gew.-% variiert.

5 Die Herstellung der Polyetheralkohole b1) erfolgt, wie oben beschrieben, durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen unter Verwendung von Multimetallcyanidverbindungen, häufig auch als DMC-Katalysatoren bezeichnet. Derartige Verbindungen sind bekannt und werden beispielsweise in EP-A 1 053 787 oder in EP-A 0 755 716 beschrieben.

10 Als H-funktionelle Startsubstanzen kommen vorzugsweise 2- und/oder dreifunktionelle Alkohole zum Einsatz. Bevorzugt werden Alkohole mit einem Molekulargewicht im Bereich zwischen 62 und 400 g/mol eingesetzt. Bevorzugt kommen zum Einsatz Glycerin, Trimethylolpropan, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol sowie beliebige Mischungen aus mindestens zwei der genannten Alkohole.
15 Insbesondere werden Glycerin und/oder Ethylenglykol eingesetzt.

Um eine Verzögerung des Anspringens der Reaktion, auch als Induktionsperiode bezeichnet, zu vermeiden, werden häufig Umsetzungsprodukte der beschriebenen niederen Alkohole mit Alkylenoxiden eingesetzt. Diese Umsetzungsprodukte haben zumeist
20 ein Molekulargewicht im Bereich zwischen 400 und 1000 g/mol. Diese Umsetzungsprodukte werden vorzugsweise durch übliche basisch katalysierte Anlagerung von Alkylenoxiden an die genannten Alkohole hergestellt. Um eine Schädigung des DMC-Katalysators zu vermeiden, muss der basische Katalysator vollständig aus dem Umsetzungsprodukt entfernt werden.

25

Die Herstellung der Polyetheralkohole b1) kann nach unterschiedlichen Verfahrensweisen erfolgen.

30 Eine Möglichkeit ist die batchweise Herstellung. Dazu werden im Reaktor, zumeist einem Rührkessel, die Startsubstanz und der Katalysator vorgelegt, aktiviert und nach Anspringen der Reaktion das Alkylenoxid zudosiert. Dabei werden die einzelnen Segmente der Polyetherkette nacheinander dosiert, wobei zwischen diesen Dosierungen zumeist eine Nachreaktionsphase zur vollständigen Abreaktion der noch im Reaktor befindlichen monomeren Alkylenoxide eingehalten wird.

35

In einer besonderen Ausführungsform des batchweisen Verfahrens wird zumindest zeitweise neben den Alkylenoxiden niedermolekularer Alkohol dosiert. Vorzugsweise erfolgt die Dosierung von weiterem Alkohol nur während der Dosierung des ersten Segments der Polyetherkette, um eine gleichmäßige Zusammensetzung des Polyetheralkohols zu gewährleisten. Die zusätzliche Dosierung von Alkohol ist beispielsweise beschrieben in EP 879 259.
40

- In einer weiteren Ausführungsform der Herstellung der Polyetheralkohole b1) werden alle oder einige Segmente der Polyetherkette nach einem kontinuierlichen Verfahren angelagert. Dazu werden in einen kontinuierlichen Reaktor, beispielsweise einen Rührkessel oder einen Rohrreaktor, kontinuierlich das Zwischenprodukt und Alkylenoxide zugegeben und kontinuierlich das Endprodukt entnommen. Auch die Kombination des genannten Verfahrens mit der parallelen Dosierung niedermolekularer Alkohole ist möglich. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen mittels DMC-Katalysatoren sind beispielsweise beschrieben in WO 98/03571.
- 10 Die Herstellung der Polyetheralkohole b1) erfolgt bei den üblichen Bedingungen. Zu Beginn der Umsetzung wird die Startsubstanz vorgelegt und, soweit notwendig, Wasser und andere leicht flüchtige Verbindungen entfernt. Dies erfolgt zumeist durch Destillation, vorzugsweise unter Vakuum. Dabei kann der Katalysator bereits in der Startsubstanz vorhanden sein, es ist jedoch auch möglich, den Katalysator erst nach der
- 15 Behandlung der Startsubstanz zuzusetzen. Bei der letztgenannten Variante wird der Katalysator thermisch weniger belastet. Vor der Dosierung der Alkylenoxide ist es üblich, den Reaktor zu inertisieren, um unerwünschte Reaktionen der Alkylenoxide mit Sauerstoff zu vermeiden. Danach erfolgt die Dosierung der Alkylenoxide beziehungsweise der Mischung aus Alkylenoxiden und Startsubstanz, wobei die Anlagerung in der
- 20 oben beschriebenen Weise durchgeführt wird. Die Anlagerung der Alkylenoxide erfolgt zumeist bei Drücken im Bereich von 0,01 bar und 10 bar und Temperaturen im Bereich von 50 bis 200°C, vorzugsweise 90 bis 150°C. Es hat sich gezeigt, dass die Geschwindigkeit, mit der die Alkylenoxide dosiert werden, ebenfalls einen Einfluss auf die Reaktivität der entstehenden Polyetheralkohole hat. Je schneller die Alkylenoxide dosiert
- 25 werden, desto höher ist die Reaktivität der resultierenden Polyetheralkohole.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Herstellung der Polyetheralkohole b1) wird bei der gemeinsamen Dosierung von Ethylenoxid und Propylenoxid das Mengenverhältnis der Alkylenoxide untereinander in Verlaufe der Dosierung geändert. Dieses Verfahren wird beispielsweise in WO 01/44347 beschrieben und auch als dynamische Dosierung bezeichnet. Bevorzugt wird die dynamische Dosierung bei der Herstellung der für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Polyetheralkohole zur Anlagerung des Endblocks eingesetzt. Dabei wird die dynamische Dosierung vorzugsweise so

30 ausgestaltet, dass der Anteil des Propylenoxids im Gemisch im Verlauf der Dosierung reduziert wird. Vorzugsweise wird dabei das Masseverhältnis von Propylenoxid zu Ethylenoxid in dem dynamischen Block von 1:0,05 bis 1:2 am Beginn der Dosierung auf

35 1: 5 bis 1:20 am Ende der Dosierung verringert. In diesem Bereich ist der Anteil an primären Hydroxylgruppen im Polyetheralkohol besonders günstig.

- 40 Nach der Anlagerung der Alkylenoxide wird zumeist eine Nachreaktionsphase zur vollständigen Umsetzung der Alkylenoxide angeschlossen. Danach werden nicht umgesetzte Monomere und leichtflüchtige Verbindungen aus der Reaktionsmischung ent-

fernt, üblicherweise mittels Destillation. Der DMC-Katalysator kann üblicherweise im Polyetheralkohol verbleiben, es ist jedoch prinzipiell möglich, ihn ganz oder teilweise zu entfernen, beispielsweise mittels Filtration. Der fertige Polyetheralkohol wird üblicherweise gegen thermooxidativen Abbau stabilisiert, zumeist durch Zusatz von Antioxidantien, wie sterisch gehinderten Aminen oder Phenolen.

Die beschriebenen Polyetheralkohole b1) können allein oder im Gemisch mit anderen Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen zu Polyurethan-Weichschaumstoffen umgesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Weichschaumstoffe erfolgt durch Umsetzung der Polyetheralkohole b1) mit Polyisocyanaten. Die Umsetzung erfolgt üblicherweise in Anwesenheit von Treibmitteln, Katalysatoren und üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen.

Zu den verwendeten Einsatzstoffen ist im einzelnen folgendes zu sagen.

Als Polyisocyanate kommen hierbei alle Isocyanate mit zwei oder mehreren Isocyanatgruppen im Molekül zum Einsatz. Dabei können aliphatische Isocyanate, wie Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder Isophorondiisocyanat (IPDI), oder vorzugsweise aromatische Isocyanate, wie Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) oder Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanat und Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanaten (Roh-MDI) verwendet werden. Es ist auch möglich, Isocyanate einzusetzen, die durch den Einbau von Urethan-, Uretidion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Uretonimin- und anderen Gruppen modifiziert wurden, sogenannte modifizierte Isocyanate.

Vorzugsweise werden als Polyisocyanate a) TDI oder MDI, seine höheren Homologen und/oder dessen Umsetzungsprodukte mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen eingesetzt.

Für die Herstellung von Blockweichschaumstoffen wird insbesondere TDI eingesetzt, während bei der bevorzugten Herstellung von Formschaumen vorzugsweise MDI und seine höheren Homologen eingesetzt werden.

Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, die, falls erforderlich, im Gemisch mit den Polyetheralkoholen b1) eingesetzt werden, können vorzugsweise Polyole verwendet werden. Unter den Polyolen haben die Polyetherpolyole und die Polyesterpolyole die größte technische Bedeutung. Die zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzten Polyetherpolyole werden zumeist durch basisch katalysierte Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen hergestellt. Polyesterpolyole werden zu-

meist durch Veresterung von mehrfunktionellen Carbonsäuren mit mehrfunktionellen Alkoholen hergestellt. Die eingesetzten Polyole weisen vorzugsweise eine Hydroxylzahl im Bereich zwischen 20 und 100 mgKOH/g und eine Funktionalität im Bereich zwischen 2 und 4 auf.

5

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung kann die Komponente b) mindestens ein sogenanntes Graftpolyol enthalten. Derartige Polyole werden durch in-situ-Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, insbesondere Styrol und/oder Acrylnitril, in Trägerpolyolen, vorzugsweise Polyetheralkoholen, hergestellt.

10

Die Polymerisation erfolgt üblicherweise in Anwesenheit von Initiatoren, Polymerisationsreglern und Polyolen mit eingebauten ethylenisch ungesättigten Bindungen, häufig auch als Makromere bezeichnet. Derartige Polyole sind seit langem bekannt und beispielsweise in WO 03/78496 beschrieben. Für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugte Graft-Polyole haben eine Hydroxylzahl im Bereich zwischen 10 und 50 mg

15

KOH/g, eine Funktionalität von 2 bis 3 und einen Gehalt an Feststoffen von 35 bis 50 Gew.-%. Unter Verwendung von Graft-Polyolen hergestellte Schäume zeichnen sich durch eine höhere Härte und eine verbesserte Offenzelligkeit aus.

20

In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann die Komponente b) mindestens einen amintermierten Polyether enthalten. Die Polyetherkette dieser Verbindungen enthält vorzugsweise nur Propylenoxideinheiten. Derartige Produkte sind seit langem bekannt und werden z.B. von der Firma Huntsman hergestellt und unter dem Markennamen Jeffamine[®] vertrieben. Bevorzugt sind das difunktionelle Jeffamin[®] D2000, mit einer Molmasse von 2000 und das trifunktionelle Jeffamin[®] T5000 mit einer Molmasse

25

von 5000. Die unter Verwendung dieser amintermierten Polyether hergestellte Polyurethanschäume zeichnen sich durch ein verbessertes Processing und eine verbesserte Offenzelligkeit aus.

30

Weiterhin können bevorzugt andere Polyole zugesetzt werden, wie Polypropylenglykole oder Polyethylenglykole mit Molmassen von 400-4000 g/mol oder Ethylenoxid-Propylenoxid-Polyether-Polyole mit einem Ethylenoxidgehalt von 50-80 % und Hydroxylzahlen von 28-55 mg KOH/g. Solche Polyole werden eingesetzt zur Verbesserung des Processing und der mechanischen Eigenschaften. Diese Polyole können unter Verwendung von DMC oder KOH als Katalysator hergestellt werden

35

Zu den Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen gehören auch die Kettenverlängerer und/oder Vernetzer, die gegebenenfalls mit eingesetzt werden können. Dabei handelt es sich um mindestens zweifunktionelle Amine und/oder Alkohole mit Molekulargewichten im Bereich von 60 bis 400 g/mol.

40

Als Treibmittel werden zumeist Wasser, bei der Reaktionstemperatur der Urethanreaktion gasförmige, gegenüber den Ausgangsstoffen der Polyurethane inerte Verbindun-

gen, sogenannte physikalisch wirkende Treibmittel, sowie Gemische daraus eingesetzt. Als physikalisch wirkende Treibmittel werden zumeist Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, halogenierte Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Ketone, Acetale, Ether, Inertgase wie Kohlendioxid oder Edelgase eingesetzt.

5

Als Katalysatoren werden vorzugsweise Aminverbindungen und/oder Metallverbindungen, insbesondere Schwermetallsalze und/oder metallorganische Verbindungen, eingesetzt. Insbesondere werden als Katalysatoren bekannte tertiäre Amine und/oder mit organische Metallverbindungen verwendet. Als organische Metallverbindungen kommen z.B. Zinnverbindungen in Frage, wie beispielsweise Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutylzinn-diacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat. Als für diesen Zweck übliche organische Amine seien beispielhaft genannt: Triethylamin, 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]-oktan, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexan-1,6-diamin, Dimethylcyclohexylamin. Die beschriebenen Katalysatoren können einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden.

10

15

20

Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe werden beispielsweise Trennmittel, Flamm-
schutzmittel, Farbstoffe, Füllstoffe und/oder Verstärkungsmittel verwendet.

In der Technik ist es üblich, alle Einsatzstoffe mit Ausnahme der Polyisocyanate zu einer sogenannten Polyolkomponente zu vermischen und diese mit den Polyisocyanaten zum Polyurethan umzusetzen.

25

Die Herstellung der Polyurethane kann nach dem sogenannten one-shot-Verfahren oder nach dem Prepolymerverfahren erfolgen.

30

Eine Übersicht über die Einsatzstoffe für die Herstellung von Polyurethanen sowie die dazu angewendeten Verfahren findet sich beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7 "Polyurethane", Carl-Hanser-Verlag München Wien, 1. Auflage 1966, 2. Auflage 1983 und 3. Auflage 1993.

35

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethan-
Weichschaumstoffe zeichnen sich durch eine hohe Luftdurchlässigkeit und gute mechanische Eigenschaften, insbesondere eine hohe Rückprallelastizität, aus.

Die Erfindung soll an den nachfolgenden Beispielen näher erläutert werden.

40

Beispiel 1 (Herstellung der Polyetheralkohole)

Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 10 Liter-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurde die entsprechend der gewünschten Hydroxylzahl nötige Menge an Starterverbindung, berechnet nach: Menge = 8 kg * Ziel-OHZ / Starter-OHZ in den
5 an Starterverbindung, berechnet nach: Menge = 8 kg * Ziel-OHZ / Starter-OHZ in den
Rührkessel gegeben und mit 125 ppm einer Multimetallcyanidverbindung, hergestellt aus Zinkacetat und Hexacyanocobaltsäure im Beisein eines oberflächenaktiven Mittels gemäß Beispiel 1 der EP 0 862 947, versetzt. Die Starterverbindung war in den Bei-
10 spielen 1 bis 18 (trifunktionelle Polyole) der Tabelle 1 ein Glycerin-Propoxylat mit einer
OHZ von 142 mg KOH/g, im Beispiel 19 (difunktionelles Polyol) ein Propylenglykol-
Propoxylat der OHZ 240 mg KOH/g, beide jeweils hergestellt durch KOH-Katalyse mit
nachfolgender Entfernung des basischen Katalysators.

Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und insgesamt 1 Stunde bei 120°C im
15 Vakuum behandelt. Bei 120°C wurden mit den in der Tabelle angegebenen Dosiererra-
ten die angegebenen Mengen an Alkylnoxiden dosiert. Nach Abschluss der Dosie-
rung wurde nachgerührt bis zur Druckkonstanz und danach die Reaktionsmischung bei
105°C und 10 mbar entgast. Das resultierende Produkt wurde vor der weiteren Ver-
wendung mit 500 ppm Irganox 1135 als Antioxidans versetzt.

20 Die Kennwerte der resultierenden Polyetheralkohole sind ebenfalls der Tabelle zu ent-
nehmen.

Die Bestimmung der Kennwerte erfolgte nach folgenden Methoden:

25 Die Bestimmung des Gehalts an primären Hydroxylgruppen aus Ethylenoxid und Pro-
pylenoxid erfolgte durch Derivatisierung der Hydroxylgruppen des Polyetheralkohols
mit Trichloracetylisocyanat und nachfolgende Messung mit einem NMR-Spektrometer
BRUKER DPX 250 mit z-shielded inversem Probenkopf 5 mm. Dabei haben die primä-
30 ren Hydroxylgruppen aus Ethylenoxid, die primären Hydroxylgruppen aus Propylenoxid
und die sekundären Hydroxylgruppen unterschiedliche Peaks. In der Tabelle 1 sind
jeweils die primären Hydroxylgruppen aus Ethylenoxid-Einheiten angegeben. Die Vis-
kosität der Polyole wurde bei 25°C gemäß DIN 53018 und 53019 bestimmt, die Hydro-
xylzahlen nach DIN 53240.

35

Tabelle 1

Polyole gemäß der Erfindung:

Beispiel Nr.	Zusammensetzung				Dosierrate im dyn. Block				Visc
	OHZ	PO core	PO tip	EO tip	PO-PO(*)	EO-EO(**)	1°OH		
	mgKOH/ g	%*	%*	%*	kg/h- kg/h	kg/h- kg/h	%**		
1	26	82	6	10	0,5-0,1	0,1-0,99	29	1300	
2	32	76	8	14	0,5-0,1	0,5-0,5	31	1390	
3	26	72	10	16	0,5-0,1	0,5-0,5	36	1290	
4	32	82	6	10	0,5-0,1	0,5-0,5	27	1370	
5	24	76	6	16	0,5-0,1	0,1-1,73	31	1840	
6	24	74	14	10	0,5-0,1	0,1-0,33	26	1450	
7	31	82	6	10	0,5-0,1	0,5-0,5	26	1600	
8	24	82	6	10	0,5-0,1	0,1 - 0,92	29	1710	
9	22	82	6	10	0,5-0,1	0,1 - 0,92	31	1640	
10	21	78	6	14	0,5-0,1	0,7-0,7	32	1870	
11	23	78	6	14	0,5-0,1	0,3-1,13	31	2080	
12	22	74	6	18	0,5-0,1	0,9-0,9	40	2660	
13	22	74	6	18	0,5-0,1	0,3-1,54	40	3000	
14	22	72	16	10	0,5-0,1	0,19-0,19	28	1870	
15	21	72	16	10	0,5-0,1	0,1-0,24	25	1830	
16	22	62	23	14	0,5-0,1	0,2-0,2	21	1790	
17	20	68	20	12	0,5-0,1	0,2-0,2	22	2020	
18	25	67	20	12	0,5-0,1	0,2-0,2	21	1410	
19	20	72	16	10	0,5-0,1	0,1-0,25	24	1310	

5 * bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols

** primäre Hydroxylgruppen von Ethylenoxid

Core – Innenblock

Tip – Endblock

Dosierrate im Dynamischen Block, wobei:

10 (*) Dosierrate PO zu Beginn und Dosierrate PO am Ende, beide in kg/h

(**) Dosierrate EO zu Beginn und Dosierrate EO am Ende, beide in kg/h, bedeuten.

Polyole der Vergleichsbeispiele:

Vergleichs Beispiel Nr.	OHZ mg KOH/g	Zusammensetzung			Dosierraten dyn Block		1°OH %**	Visc mPas
		PO core %*	PO tip %*	EO tip %*	PO-PO kg/h-kg/h	EO-EO kg/h-kg/h		
I	55	76	8	13	0,5-0,1	0,5-0,5	34	580
II	35	54	11	33	2,5-0,1	3,9	56	1720
III	34	54	11	33	0,5-0,1	0,9	54	1580
IV	34	68	11	19	0,5-0,1	0,5-0,5	40	945
V	27	66	12	20	0,5-0,1	0,5-0,5	40	1380
VI	22	68	11	19	0,5-0,1	0,5-0,5	36	1730

5 Herstellung der Isocyanate:

Als B-Komponente dienen die folgenden Isocyanatkompositionen. Die Isocyanatkompositionen 1 bis 5 wurden durch einfaches Mischen bei 50°C von drei Isocyanaten erhalten. Diese drei Isocyanate waren: polymeres MDI mit einem NCO-Gehalt von 31,5 Gew.-%, (Isocyanat 1,) reines 4,4-MDI (Isocyanat 2) und eine 50/50-Gewicht Mischung aus 2,4-MDI und 4,4-MDI (Isocyanat 3). Nach dem Mischen wurden die Isocyanatkompositionen auf Raumtemperatur abgekühlt und als solche verwendet.

	Iso-Komp. 1	Iso-Komp. 2	Iso-Komp. 3	Iso-Komp. 4	Iso-Komp. 5
Isocyanat 1	60 %	50 %	40 %	30 %	20 %
Isocyanat 2	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %
Isocyanat 3	40 %	40 %	40 %	40 %	40 %

15

Die Herstellung von Isocyanatprepolymeren P1 und P2 wurde wie folgt durchgeführt: Zuerst wurde eine der obengenannten Isocyanatmischungen in einem Glaskolben auf 80°C aufgeheizt. Daraufhin wurde innerhalb einer halben Stunde unter Rühren ein Glycerin-basiertes statistisch polymerisiertes Ethylenoxid-Propylenoxid-Polyether-Polyol mit einer Hydroxylzahl von 42 mg KOH/g und einem Ethylenoxid-Gehalt von 75 Gew.-% zugetropft. Das Gewichtsverhältnis von Polyol zu Isocyanat war in allen Fällen 15/85. Dieses Gemisch wurde für 2 Stunden bei 80°C gerührt. Anschließend wurde das Prepolymer abgekühlt und der NCO-Wert bestimmt.

20

P3 wurde hergestellt aus Isocyanat 3, nur wurde als Polyolkomponente ein Gemisch aus dem oben genannten Glycerin-basierten statistisch polymerisierten Ethylenoxid-

25

Propylenoxid-Polyether-Polyol mit einer Hydroxylzahl von 42 mg KOH/g und einem Ethylenoxid-Gehalt von 75 Gew.-% sowie einem Glycerin-basierten Polyetherol mit einer Hydroxylzahl von 55 mg

- 5 KOH/g mit einem statistisch polymerisierten Ethylenoxid-Propylenoxid-Innenblock (EO-Anteil 5 %) und einem reinen Ethylenoxid-Endblock, wobei die Gesamtmenge an Ethylenoxide im Endblock 5,6 % der gesamten Masse beträgt, zugegeben. Das Mischungsverhältnis zwischen dem Polyol mit einer Hydroxylzahl von 42 mg KOH/g und dem Polyol mit einem Hydroxylwert von 55 mg KOH/g war 60 zu 40 und das Gewichtsverhältnis von Polyolgemisch zu Isocyanat war 12 zu 88.

10

	Iso-Komp P1	Iso-Komp P2	Iso-Komp P3
Isocyanat	Iso-Komp 1	Iso-Komp 1	Iso-Komp 1
NCO Wert (%)	26,9	27,1	28,6

Herstellung der Schäume

- 15 Die Weichschäume wurden hergestellt durch Mischung einer Polyolkomponente (A-Komponente) mit einer Isocyanat-Komponente (B-Komponente) bei einer Kennzahl von 100.

Die A-Komponente bestand aus:

- 20
- 100 Teilen Polyol
 - 3,2 Teilen Wasser
 - 0,8 Teilen Katalysator ,Dabco[®] 33 LV (Air Products)
 - 1 Teil Stabilisator Tegostab[®] B 8616 (Goldschmidt)

- 25 Die Polyolformulierung wurde nach Rezeptvorgabe auf einer Laborwaage beim Raumtemperatur eingewogen und bei einer Drehzahl von 1000 U/min eine halbe Stunde gerührt. Diese Mischung (A-Komponente) wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und konnte dann verschäumt werden. Zum Verschäumen wurden die benötigten Mengen A- und B-Komponente in einen geeigneten Becher eingewogen. Optional konnte als
- 30 Katalysator Dibutylzinndilaurat (DBTDL) dazugegeben werden, um der Stabilität des Schäumverfahrens zu verbessern. Die Menge an DBTBL wird in bezug auf das Polyol prozentual angegeben.

- 35 Danach wurden die Komponenten bei 1400 U/min ungefähr 7 Sekunden verrührt und die Mischung mit einer Masse von 250 g daraufhin in einen 2 Liter-Eimer gegeben. Die Startzeit, Abbindezeit und Steigzeit wurden ermittelt. Innerhalb von 30 Minuten wurden die Schäume von Hand gewalkt.

Die Schäume wurden zu Prüfkörpern zurechtgesägt und die Dichte (DIN EN ISO 8307), Luftdurchlässigkeit, Rückprallelastizität (DIN EN ISO 845) und Stauchhärte bei 40 % Stauchung (DIN EN ISO 3386) gemessen. An einigen Schäumen wurden auch Druckverformungsrest (DIN EN ISO 1856), Zugfestigkeit und Bruchdehnung (DIN EN ISO 1798) und Weiterreißwiderstand (DIN 53515) gemessen.

Zur Ermittlung der Luftdurchlässigkeit des Schaums wurde dessen Strömungswiderstand gegenüber einem Luftstrom gemessen. Die Abbildung 1 zeigt den Aufbau der Messapparatur. Die Luft wird 17m³/h bei 20°C auf einen Schaum-Probekörper mit der Abmessung 80x80x50mm³ geblasen. Die obere Metallplatte wird durch vier (1x1x4,5cm³) Träger gestützt, so dass während die Messung den Schaum ca. 10 % gestaucht ist. Je nach Offenzelligkeit des Schaums geht ein bestimmter Anteil der Luft durch den Schaum hindurch. Der dabei entstehende Druck wird gemessen. Der Druck ist ein Maß für die Offenzelligkeit des Schaums. Für praktische Anwendungen sollte den Druck kleiner als 20 mbar sein. Sowohl die Polyolstruktur als auch Isocyanatkomposition haben einen großen Einfluss auf die Offenzelligkeit des Schaums. Für ein gegebenes Polyol wird die Isocyanatkomposition so gewählt, dass das Schaumdichte unterhalb 46 kg/m³ und der Strömungswiderstand unterhalb 20 mbar ist.

20 Beispiel 1

Serie 1

Polyol		1	2	3	4	5	6	7	8
Iso-Komp.		2	3	4	2	2	2	2	1
Sn	%	0,3	0,3	0,3	0,6	0,2	0	0,4	0,4
Startzeit	Sek.	18	12	15	17	15	23	15	15
Abbindezeit	Sek.	60	37	50	55	43	98	52	55
Steigzeit	Sek.	105	55	70	62	85	185	90	95
Dichte	Kg/m ³	39	32	43,4	36,1	34,4	40,9	37,5	40,8
Luftdurchlässigkeit	mbar	15	-	-	8,5	13	13	15	7
Rückprallelastizität	%	59	-	-	52,2	58,7	55,2	57	62
Stauchhärte 40 %	kPa	3,7	-	-	2,9	3,0	4,7	3,5	3,2

Serie 1 (Fortsetzung)

Polyol		9	10	11	12	13	14	15
Iso-Komp.		1	1	2	1	2	2	1
Sn	%	0,4	0,5	0,5	0,6	0,3	0	0
Startzeit	Sek.	17	17	16	17	17	22	26
Abbindezeit	Sek.	60	49	60	47	42	95	105
Steigzeit	Sek.	103	75	75	65	75	180	180
Dichte	Kg/m ³	41,9	39,1	36,2	35,9	39,1	40,6	43
Luftdurchlässigkeit	mbar	10	10	8	7	18	11	16
Rückprallelastizität	%	61	58	59,6	56,6	56,8	55	55,6
Stauchhärte 40 %	kPa	3,3	3,5	-	-	4,0	4,1	3,7

5 Beispiel 2 (Anwendung von Prepolymeren in der Schaumherstellung)

Serie 2:

Polyol		3	10	1	7	8
Iso-Komp.		P1	P1	P1	P2	P2
Sn	%	0	0,6	0,3	0,3	0,1
Startzeit	Sek.	20	18	18	18	21
Abbindezeit	Sek.	80	48	58	60	63
Steigzeit	Sek.	230	105	110	130	135
Dichte	Kg/m ³	45,3	38,4	39,3	38,2	40,5
Luftdurchlässigkeit	mbar	18	13	13	17	13
Rückprallelastizität	%	60,6	61,5	55,1	56,1	50,8
Stauchhärte 40 %	kPa	-	-	-	-	-

10

Beispiel 3 (Anwendung von einem Gemisch aus Diol und Triol)

Hierbei bestand die Polyolkomponente zu 50 Gew.-Teilen aus dem dreifunktionellem Polyol 15, zu 50 Gew.-Teilen aus einem zweifunktionellem Polyol 19 zu 3,2 Gew.-

- 15 Teilen Wasser, 1,0 Gew.-Teilen Tegostab[®] B 8616 und 0,8 Gew.-Teilen Dabco[®] 33 LV. Bei einem Index von 95 wurde die Polyolkomponente mit dem Prepolymer Iso-Komp P3 verschäumt.

Die Polyolkomponente wurde nach Rezeptvorgabe auf einer Laborwaage bei Raumtemperatur eingewogen und bei einer Drehzahl von 1000 U/min eine halbe Stunde gerührt. Die Polyolkomponente wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und konnte dann verschäumt werden. Zum Verschäumen wurden die benötigten Mengen Polyol(A)- und Isocyanat(B)komponente in einen geeigneten Eimer eingewogen. Die gesamte Menge von A und B betrug 1300g.

Danach wurden die Komponenten bei 1500 U/min ungefähr 10 Sekunden verrührt in einem Eimer und die Mischung daraufhin in eine 40 cm*40 cm*40 cm-Kiste gegossen. Die Startzeit, Fadenziehzeit und Steigzeit wurden ermittelt.

Nach einer Aushärtungsphase von 1 bis 2 Stunden wurde der Schaum gewalkt und zu Prüfkörpern zurechtgesägt.

Startzeit	s	14
Fadenziehzeit	s	100
Steigzeit	s	165
Luftdurchlässigkeit	mbar	9
Rückprallelastizität	%	54
Raumgewicht	kg/m ³	41,8
Stauchhärte 40 %	kPa	2,9
Druckverformungsrest	%	3,4
Zugfestigkeit	kPa	97
Bruchdehnung	%	123
Weiterreißwiderstand	N/mm	0,54

15

Beispiel 4 (Weichschaum unter Verwendung von TDI als Isocyanat)

Die Weichschäume wurden hergestellt durch Mischung einer Polyolkomponente (A-Komponente) mit Toluylendiisocyanat (80/20, B-Komponente) bei einer Kennzahl von 110.

Die A-Komponente bestand aus:

- 100 Teilen Polyol
- 2,25 Teilen Wasser
- 0,8 Teilen Diethanolamin
- 0,8 Teilen Stabilisator Tegostab B 8681 LF (Goldschmidt)
- 0,8 Teilen Katalysator Lupragen N201 (BASF)
- 0,05 Teilen Katalysator Lupragen N206 (BASF)
- 0,03 Teilen Dibutylzinndilaurat

30

- Die Polyolkomponente ohne Dibutylzinnlaurat wurde nach Rezeptvorgabe auf einer Laborwaage bei Raumtemperatur eingewogen und bei einer Drehzahl von 1000 U/min eine halbe Stunde gerührt. Die A-Komponente wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und konnte dann verschäumt werden.
- 5 Zum Verschäumen wurden 1300 g an Polyol- und Isocyanatkomponente in einen geeigneten Eimer eingewogen und die entsprechende Menge, bezogen auf die oben gegebene Rezeptur, an Dibutylzinnlaurat zugegeben.
- 10 Danach wurden die Komponenten bei 1500 U/min ungefähr 10 Sekunden verrührt und die Mischung daraufhin in eine 40 cm*40 cm*40 cm-Kiste gegossen. Die Startzeit und Steigzeit wurden ermittelt.

- Nach einer Aushärtungsphase von 24 Stunden wurden die Schäume gewalkt und zu
- 15 Prüfkörpern zurechtgesägt.

Polyol		16		17	18
Startzeit	s	8		8	7
Steigzeit	s	120		115	135
Raumgewicht	kg/m ³	38,4		38,4	37,6
Luftdurchlässigkeit	mbar	20		19	16
Rückprallelastizität	%	55		55	56
Stauchhärte 40 %	kPa	2,8		2,7	2,6
Druckverformungsrest	%	4,5		5,8	4,1
Zugfestigkeit	kPa	85		92	84
Bruchdehnung	%	192		212	186
Weiterreißwiderstand	N/mm	0,72		0,78	0,70

Beispiel 5 (Weichschaum unter Verwendung eines Amin terminierten Polyetherpolyols)

- 20 Jeffamin T5000 ist ein aminterminiertes Polypropylenglykol der Fa. Huntsmann.

Die Polyolkomponente bestand zu 90 Gew.-Teilen aus Polyol 15, zu 10 Gew.-Teilen aus Jeffamin[®] T5000, zu 3,2 Gew.-Teilen aus Wasser, zu 1,0 Gew.-Teilen aus Tegostab[®] B 8616 und zu 0,8 Gew.-Teilen aus Dabco[®] 33 LV.

- 25 Bei einem Index von 95 wurde die Polyolkomponente mit dem Prepolymer Iso-Komp P3 wie bei Beispiel 3 beschrieben verschäumt und die mechanischen Eigenschaften gemessen.

Startzeit	s	14
Fadenziehzeit	s	75
Steigzeit	s	130
Luftdurchlässigkeit	mbar	19
Rückprallelastizität	%	52
Rohdichte	g/L	40,3

Beispiel 6 (Weichschaum unter Verwendung eines Graft-Polyols)

5

Es wurde ein Polyetheralkohol verwendet, hergestellt gemäß der Vorschrift nach Beispiel 1, aus 1,65 kg Startsubstanz, an die zunächst 4,11 kg Propylenoxid und danach eine Mischung aus je 1,12 kg Ethylenoxid und Propylenoxid angelagert wurden, wobei die Dosierate des Ethylenoxids im Verlaufe der Dosierung von 0,2 kg/h auf 1,0 kg/h gesteigert und die Dosierate des Propylenoxids im Verlaufe der Dosierung von

10

1,0 kg/h auf 0,2 kg/h verringert wurde. Der Polyetheralkohol hatte eine Hydroxylzahl von 32,3 mg KOH/g, eine Viskosität bei 25°C von 919 mPa·s und einen Gehalt an primären Hydroxylgruppen von 39 % (Polyol 20).

15

Aus 90 Gew.-Teilen von Polyol 20, 10 Gew.-Teilen eines Graftpolyols mit einer Hydroxylzahl von 20 mg KOH/g und einem Gehalt an Feststoffen aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 1:1 von 43,5 Gew.-% (Lupranol® L 4800 der BASF AG), 1,30 Gew.-Teilen 80 %-iger wässriger Triethanolaminlösung, 0,21 Gew.-Teilen Katalysator N 201 der BASF AG, 0,03 Gew.-Teilen Katalysator N 206 der BASF AG, 0,10 Gew.-Teilen Katalysator Kosmos® 29 der Goldschmidt AG, 2,50 Gew.-Teilen Schaumstabilisator Tegostab® B 4380 der Goldschmidt AG und 2,50 Gew.-Teilen Wasser wurde eine Polyolkomponente hergestellt. Diese wurde bei einem Index von 95 mit dem Prepolymer 2 verschäumt. Die Formtemperatur betrug 45°C. Das entstandene Formteil hatte einen latexartigen Griff.

25

Vergleichsbeispiel 1:

Gemäß des in Beispiel 1 beschriebenen Testprotokolls war es nicht möglich aus den Polyolen I bis VI durch Optimierung der Isocyanate 1 bis 5 Schäume herzustellen. In allen Fällen wurden Schäume bekommen, die entweder zu instabil oder zu geschlossenzellig waren. Im erstgenannten Fall kann es in Extremfällen zu Schaumkollaps führen, sonst führt es zu einem Schaum, der grobzellig mit deutlich höheren Dichten als erwartet war. Im zweigenannten Fall zeigten die Schäume in Extremfall Schrumpf, oder

30

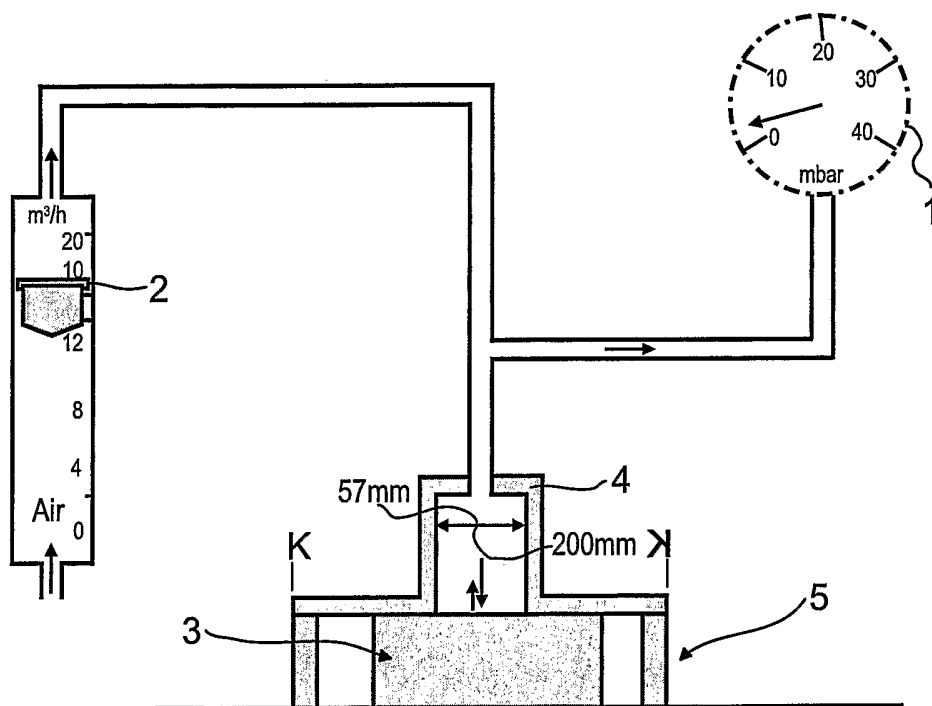
eine deutlich reduzierte Luftdurchlässigkeit. Wenn der gemessene Druckaufbau größer ist als 20 mbar beträgt, wird der Schaum als zu geschlossen beurteilt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen, insbesondere von Polyurethan-Formweichschaumstoffen, durch Umsetzung von
- 5
- a) Polyisocyanaten mit
- b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) mindestens ein mittels DMC-Katalysator hergestellter Polyetheralkohol bi) mit einer Hydroxylzahl im Bereich von 15 bis 35 mg KOH/g, einem Gehalt an Ethylenoxid im Bereich von 5 bis 18 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyetheralkohols, und einem Endblock aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Gehalt an Ethylenoxid von 25 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Alkylenoxids im Endblock, eingesetzt wird.
- 10
- 15
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei dem Polyetheralkohol bi) der Anteil des Endblocks am Gesamtgewicht des Polyetheralkohols im Bereich zwischen 5 und Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyetheralkohols, liegt.
- 20
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyetheralkohol b1) einen Gehalt an primären Hydroxylgruppen zwischen 15 und 50 Mol.-% aufweist.
- 25
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei dem Polyetheralkohol bi) bei der gemeinsamen Dosierung von Ethylenoxid und Propylenoxid das Mengenverhältnis der Alkylenoxide untereinander im Verlauf der Dosierung geändert wird.
- 30
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei dem Polyetheralkohol bi) das Mengenverhältnis der Alkylenoxide untereinander in Verlaufe der Dosierung bei der Anlagerung des Endblocks geändert wird.
- 35
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei dem Polyetheralkohol bi) das Masseverhältnis von Propylenoxid zu Ethylenoxid im Endblock im Verlaufe der Dosierung von 1:0,05 bis 1:2 am Beginn der Dosierung auf 1: 5 bis 1:20 am Ende der Dosierung verringert wird.
- 40

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) mindestens ein Polyol, herstellbar durch in-situ Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Trägerpolyolen enthalten.
- 5
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) mindestens einen aminterminierten Polyether enthalten.
- 10
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyisocyanate a) MDI und/oder dessen Umsetzungsprodukte mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen eingesetzt werden.
- 15
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyisocyanat TDI eingesetzt wird
- 20
11. Polyetheralkohol, herstellbar durch Anlagerung von Ethylenoxid und Propylenoxid an H-funktionelle Startsubstanzen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass er eine Hydroxylzahl im Bereich von 15 bis 35 mgKOH/g, einen Gehalt an Ethylenoxid im Bereich von 5 bis 18 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyetheralkohols, und einen Endblock aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Gehalt an Ethylenoxid von 25 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Alkylenoxids im Endblock, aufweist.
- 25
12. Polyetheralkohol nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass bei der gemeinsamen Dosierung von Ethylenoxid und Propylenoxid das Mengenverhältnis der Alkylenoxide untereinander in Verlaufe der Dosierung geändert wird.
- 30
13. Polyurethan-Weichschaumstoffe, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 10.

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/010121

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G18/48 C08G18/10 C08G65/26				
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	WO 97/27236 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P; ARCO CHEMIE TECHNOLOGIE NEDERLAND B.V) 31 July 1997 (1997-07-31) page 15, line 29 - page 16, line 7; examples 2,3,4C,5,6,5C,8,7C	1-5,7, 9-13		
X	WO 97/23530 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P; ARCO CHEMIE TECHNOLOGIE NEDERLAND B.V) 3 July 1997 (1997-07-03) page 7, lines 21-27; examples 1-3	1-5,7, 9-13		
X	WO 99/51657 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P; LYONDELL CHEMIE TECHNOLOGIE NEDERLAND B) 14 October 1999 (1999-10-14) examples C13,C14,17; table 4	1-5,7, 9-13		
-/--				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
* Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> *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 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> *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. *&* document member of the same patent family </td> </tr> </table>			*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. *&* document member of the same patent family
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. *&* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search <p style="text-align: center; font-weight: bold;">9 November 2005</p>	Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center; font-weight: bold;">17/11/2005</p>			
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 <p style="text-align: center; font-weight: bold;">Lanz, S</p>			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/EP2005/010121

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/57104 A (BAYER ANTWERPEN N.V) 9 August 2001 (2001-08-09) M-8 -----	11, 12
X	US 2004/147627 A1 (HAGER STANLEY L ET AL) 29 July 2004 (2004-07-29) Polyol C -----	11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/010121

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9727236	A	31-07-1997	AU 1544897	A 20-08-1997
			BR 9706974	A 06-04-1999
			CA 2241627	A1 31-07-1997
			CN 1209820	A 03-03-1999
			DE 69700406	D1 16-09-1999
			DE 69700406	T2 23-03-2000
			EP 0876416	A1 11-11-1998
			ES 2135287	T3 16-10-1999
			JP 2000517347	T 26-12-2000
			TW 440577	B 16-06-2001
			US 5605939	A 25-02-1997
			US 5648559	A 15-07-1997
			WO 9723530	A
BR 9612252	A 13-07-1999			
CA 2241097	A1 03-07-1997			
CN 1205712	A 20-01-1999			
DE 69625376	D1 23-01-2003			
DE 69625376	T2 28-08-2003			
EP 0868456	A1 07-10-1998			
ES 2188805	T3 01-07-2003			
JP 2000515172	T 14-11-2000			
TW 382020	B 11-02-2000			
US 5668191	A 16-09-1997			
WO 9951657	A	14-10-1999	AU 3603899	A 25-10-1999
			BR 9909907	A 26-12-2000
			CA 2326444	A1 14-10-1999
			CN 1304422	A 18-07-2001
			DE 69922805	D1 27-01-2005
			EP 1082372	A1 14-03-2001
			ES 2235477	T3 01-07-2005
			HK 1038762	A1 18-03-2005
			HU 0101583	A2 28-10-2001
			ID 28736	A 28-06-2001
			JP 2002510724	T 09-04-2002
			PT 1082372	T 31-05-2005
			TW 444028	B 01-07-2001
			US 6008263	A 28-12-1999
WO 0157104	A	09-08-2001	AU 3045501	A 14-08-2001
			BR 0107957	A 29-10-2002
			CA 2398507	A1 09-08-2001
			EP 1268596	A2 02-01-2003
			JP 2003522235	T 22-07-2003
			MX PA02007351	A 14-10-2003
			NO 20023453	A 17-09-2002
			PL 356303	A1 28-06-2004
			US 6391935	B1 21-05-2002
			US 2004147627	A1
CN 1517375	A 04-08-2004			
JP 2004231963	A 19-08-2004			
MX PA04000795	A 22-06-2004			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/010121

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G18/48 C08G18/10 C08G65/26		
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 ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97/27236 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.; ARCO CHEMIE TECHNOLOGIE NEDERLAND B.V) 31. Juli 1997 (1997-07-31) Seite 15, Zeile 29 - Seite 16, Zeile 7; Beispiele 2,3,4C,5,6,5C,8,7C	1-5,7, 9-13
X	WO 97/23530 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.; ARCO CHEMIE TECHNOLOGIE NEDERLAND B.V) 3. Juli 1997 (1997-07-03) Seite 7, Zeilen 21-27; Beispiele 1-3	1-5,7, 9-13
X	WO 99/51657 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.; LYONDELL CHEMIE TECHNOLOGIE NEDERLAND B) 14. Oktober 1999 (1999-10-14) Beispiele C13,C14,17; Tabelle 4	1-5,7, 9-13
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
<ul style="list-style-type: none"> *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 *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist 		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 9. November 2005		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 17/11/2005
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 Lanz, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/010121

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01/57104 A (BAYER ANTWERPEN N.V) 9. August 2001 (2001-08-09) M-8	11, 12
X	US 2004/147627 A1 (HAGER STANLEY L ET AL) 29. Juli 2004 (2004-07-29) Polyol C	11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/010121

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung			
WO 9727236	A	31-07-1997	AU	1544897 A	20-08-1997			
			BR	9706974 A	06-04-1999			
			CA	2241627 A1	31-07-1997			
			CN	1209820 A	03-03-1999			
			DE	69700406 D1	16-09-1999			
			DE	69700406 T2	23-03-2000			
			EP	0876416 A1	11-11-1998			
			ES	2135287 T3	16-10-1999			
			JP	2000517347 T	26-12-2000			
			TW	440577 B	16-06-2001			
			US	5605939 A	25-02-1997			
			US	5648559 A	15-07-1997			
			WO 9723530	A	03-07-1997	AU	1375197 A	17-07-1997
BR	9612252 A	13-07-1999						
CA	2241097 A1	03-07-1997						
CN	1205712 A	20-01-1999						
DE	69625376 D1	23-01-2003						
DE	69625376 T2	28-08-2003						
EP	0868456 A1	07-10-1998						
ES	2188805 T3	01-07-2003						
JP	2000515172 T	14-11-2000						
TW	382020 B	11-02-2000						
US	5668191 A	16-09-1997						
WO 9951657	A	14-10-1999				AU	3603899 A	25-10-1999
						BR	9909907 A	26-12-2000
			CA	2326444 A1	14-10-1999			
			CN	1304422 A	18-07-2001			
			DE	69922805 D1	27-01-2005			
			EP	1082372 A1	14-03-2001			
			ES	2235477 T3	01-07-2005			
			HK	1038762 A1	18-03-2005			
			HU	0101583 A2	28-10-2001			
			ID	28736 A	28-06-2001			
			JP	2002510724 T	09-04-2002			
			PT	1082372 T	31-05-2005			
			TW	444028 B	01-07-2001			
US	6008263 A	28-12-1999						
WO 0157104	A	09-08-2001	AU	3045501 A	14-08-2001			
			BR	0107957 A	29-10-2002			
			CA	2398507 A1	09-08-2001			
			EP	1268596 A2	02-01-2003			
			JP	2003522235 T	22-07-2003			
			MX	PA02007351 A	14-10-2003			
			NO	20023453 A	17-09-2002			
			PL	356303 A1	28-06-2004			
			US	6391935 B1	21-05-2002			
			US 2004147627	A1	29-07-2004	CA	2455513 A1	28-07-2004
						CN	1517375 A	04-08-2004
JP	2004231963 A	19-08-2004						
MX	PA04000795 A	22-06-2004						